

PHYSIQUE ET INGÉNIERIE DES SURFACES

A. Cornet

Ingénieur ENSAIS
Docteur ès Sciences physiques
Professeur des universités
Professeur à l'École Nationale Supérieure
des Arts et Industries de Strasbourg

J.-P. Deville

Ingénieur ENSCS
Docteur ès Sciences physiques
Directeur de recherche au CNRS



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activités de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

MONOGRAPHIES DE MATÉRIALOGIE

Directeur de collection : Jean PHILIBERT

Ouvrages déjà parus

Mécanique de la rupture

D. Miannay

Les quasicristaux, matière à paradoxes

C. Janot et J.-M. Dubois

Ouvrage à paraître

Objets et matériaux polymères : le pourquoi et le comment

M. Carrega

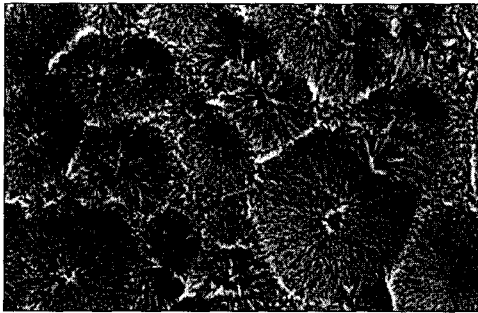


Illustration de couverture : Surface d'un polymère traitée par décharge corona afin de permettre l'accrochage des encres d'impression (voir Fig. 7.26).

ISBN : 2-86883-352-7

ISSN : 1275-3807

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© EDP Sciences 1998



Avant-propos

Physique et ingénierie des surfaces est un ouvrage qui se veut le point de rencontre entre les sciences pour l'Ingénieur et la physique des Surfaces.

La science des Surfaces existe à Strasbourg : Stanislas Goldsztaub fut, avec son équipe, un pionnier dans ce domaine depuis plus de trente-cinq ans. Il avait conçu et développé les premiers diffracteurs d'électrons lents de la seconde génération. Grâce à lui, des spectres Auger destinés à l'analyse des surfaces ont été observés pour la première fois en France. Petit à petit, avec l'aide des grands organismes de recherche, de l'université Louis Pasteur, des écoles d'ingénieurs et de la région Alsace, se sont constituées des équipes qui ont développé avec constance des instruments et des méthodes pour comprendre les phénomènes qui ont lieu au voisinage des surfaces. La catalyse, la mécanique des surfaces, les propriétés optiques, électroniques et magnétiques des interfaces dans les nouveaux matériaux en sont quelques exemples.

Ce livre est né aussi de l'enseignement donné à Strasbourg aux élèves ingénieurs de l'École nationale supérieure des arts et industries (ENSAIS) et aux étudiants du DESS « Techniques de dépôt des matériaux en couches minces », puis à Bucarest dans le cadre d'un module d'enseignement en français qui porte le nom du présent ouvrage. À ce titre, nous voudrions remercier les initiateurs de ces enseignements et les étudiants, notamment nos amis roumains qui s'astreignent à découvrir une science nouvelle dans une langue qui n'est pas la leur.

Si chacun connaît le mot surface, il n'a pas pour tout le monde la même signification. Le mathématicien conçoit une surface au sens de Laplace comme une entité sans épaisseur, le géologue l'entend comme la partie supérieure de la croûte terrestre épaisse de quelques kilomètres. Entre ces extrêmes, prennent place toutes sortes de définitions (y compris celle qui nous est, hélas, offerte par la langue de bois administrative qui fait d'un agent de nettoyage un technicien de surface). C'est pourquoi cet ouvrage voudrait comprendre la surface comme

une zone pénétrant le volume sur une épaisseur allant des premiers nanomètres à, parfois, quelques centaines de micromètres et permettre ainsi à deux communautés scientifiques et technologiques de se rencontrer et de confronter leurs concepts : celle des « métallurgistes » (au sens large) qui se préoccupent surtout des matériaux de structure (tournés vers les propriétés mécaniques et la protection vis-à-vis des agressions chimiques) et celle des physiciens et physico-chimistes des surfaces qui étudient plutôt les matériaux de fonction (orientés vers les propriétés électroniques, optiques ou magnétiques). Par convention, on parlera de **surface** pour la séparation entre une phase diluée (gaz) et une phase condensée (liquide ou solide), d'**interface** pour une séparation entre deux phases condensées (liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide). Quoique consacré pour l'essentiel aux surfaces, cet ouvrage traitera aussi d'interfaces, sachant que la différence entre les deux concepts est souvent faible, notamment en thermodynamique. Mais dans ce texte, hormis le mouillage, nous considérerons rarement les interfaces mettant en présence des liquides. Celles-ci sont très bien décrites dans les ouvrages qui traitent de la corrosion ou de l'électrochimie.

La plupart des ouvrages traitent les surfaces comme des entités « en soi » et les envisagent essentiellement comme étant le siège de propriétés spécifiques (adsorption physique ou chimique, corrosion, catalyse...). En revanche, peu d'ouvrages sont consacrés à l'état mécanique des surfaces et à ce qu'on pourrait appeler leur ingénierie. Il s'agit ici d'étudier la surface **après son élaboration**, donc d'analyser sa morphologie, sa structure, sa composition après sa création ou sa modification. En réalité, dans de nombreuses applications industrielles cet « état mécanique » joue un rôle important sur les propriétés et il est nécessaire de connaître les concepts physiques ou physico-chimiques qui permettent de le décrire, le caractériser et le comprendre.

Nous débutons cet ouvrage par la création de la surface (clivage, étirement, dressage mécanique, dépôt de matière, modification physico-chimique...). Nous montrons que la surface considérée comme séparation arbitraire d'un volume ou d'un cristal en deux parties non affectées par la coupure n'est pas stable. À partir de notions simples de thermodynamique classique (quantités d'excès de Gibbs notamment), nous établissons que la tension superficielle est reliée directement à un potentiel thermodynamique dont la minimisation permet de comprendre l'évolution tant de la surface propre sous vide (métaux, semi-conducteurs) que des surfaces créées à l'air libre ou en atmosphère contrôlée (polymères, matériaux). C'est dans ce premier chapitre que nous abordons relaxation, reconstruction, adsorption, mouillabilité.

Ensuite, dans un second chapitre, nous commençons la description de l'état mécanique et géométrique des surfaces en nous intéressant notamment aux définitions de la rugosité. Nous voudrions montrer que les concepts de rugosité utilisés dans la technologie des traitements de surface sont universels et que seules les échelles de résolution des instruments de mesure changent. Ce chapitre est aussi le début d'une exploration vers la profondeur du matériau sous-jacent car, outre la rugosité, nous prenons en compte contraintes et dureté superficielles.

La question du comportement mécanique des surfaces et celle de leurs propriétés fonctionnelles (frottement et usure) sont traitées dans le troisième

chapitre, à partir des mécanismes de base, en dégageant et expliquant les transformations de surface (formation de couches d'oxydes, adhésion entre surfaces frottantes, transformations métallurgiques superficielles induites, évolution des surfaces portantes...). Bien que la corrosion soit une grande cause de dégradation des surfaces nous avons volontairement choisi de ne pas la traiter en raison de l'ampleur du sujet ; elle est cependant présente à travers les états de la surface qui risquent de l'induire ou qui permettent de l'éviter.

Le quatrième chapitre met en place les concepts physiques nécessaires à la compréhension des méthodes d'analyse des surfaces suivant les trois aspects évoqués dans le premier paragraphe (morphologie, structure, composition). Nous attachons une grande importance à l'analyse morphologique qui décrit le mieux l'état mécanique des surfaces et nous abordons l'analyse de rugosité en allant du « plus gros » au « plus fin », de la rugosité microscopique à la rugosité atomique, du palpeur à l'AFM en passant par le nanoindenteur. Ceci suppose une connaissance préalable des forces s'exerçant au voisinage des surfaces : elles sont rappelées brièvement en référence à l'œuvre d'Israelachvili. Du point de vue des méthodes structurales et analytiques, il était difficile de ne pas faire un rappel sur l'interaction rayonnement-matière dans la mesure où ions, rayons X, électrons, lasers interviennent de façon majeure dans l'étude et la modification des surfaces. Une étude plus poussée du transfert d'énergie dans le cas de l'interaction photon-matière (cas de l'ablation laser notamment) a semblé nécessaire face à la relative rareté des ouvrages disponibles sur ce sujet.

Le cinquième chapitre décrit les méthodes en elles-mêmes. Le choix de ces méthodes est guidé par le fait qu'elles doivent être déjà utilisables dans le domaine industriel ou en voie de l'être dans un proche futur. Les méthodes plus académiques comme la diffraction d'électrons lents ou connues depuis très longtemps comme les isothermes d'adsorption (méthode BET) sont amplement discutées dans d'autres publications. Nous décrivons donc à l'aide de nombreux exemples tirés de notre expérience :

- la diffraction des rayons X rasants et la réflectométrie (spéculaire et diffuse), la microscopie à force atomique (AFM), la nanoindentation, la microscopie à balayage (MEB) et les mesures de rugosité avec ou sans contact ;
- la décharge luminescente (SDL), la spectroscopie Auger et la photoémission (ESCA), les spectroscopies de masse d'ions secondaires (SIMS et SNMS) et les spectroscopies d'absorption (EXAFS).

Le sixième chapitre traite des méthodes de préparation des surfaces. Comment déposer des couches actives ou protectrices, comment introduire des contraintes mécaniques dans la région superficielle, comment utiliser des faisceaux d'ions ou des rayonnements laser, telles seront nos préoccupations majeures.

Le septième et dernier chapitre est une étude de cas où l'on montre de nombreux exemples de réalisations techniques appliquées aux modifications de surface. Par cette approche, nous espérons couvrir un spectre suffisamment large, allant des matériaux de structure aux matériaux de fonction, incluant les couches de protection comme les couches actives.

L'étude des problèmes d'adhésion et de collage qui pourrait évidemment s'inscrire dans ces exemples nous semble suffisamment vaste, notamment du

point de vue des concepts physico-chimiques mis en jeu, pour faire l'objet d'un autre ouvrage... que nous n'écrirons certainement pas !

Notre travail vise à donner une vue d'ensemble sur l'évolution des connaissances sur les surfaces, leurs traitements et leur analyse. Il est conçu pour les étudiants (formations d'ingénieurs, DESS, DEA...), les jeunes chercheurs et les industriels, pour un usage allant du bureau d'études à la formation continue. Par conséquent, aucun des sujets abordés ne peut être traité dans son intégralité. La plupart d'entre eux justifieraient un développement de la même ampleur que le présent ouvrage. L'important est d'acquérir une base sur chaque procédé ou chaque méthode et surtout de bien comprendre la cohérence entre les diverses techniques.

La part théorique est minimisée car nous avons surtout cherché à privilégier les mécanismes physiques des éléments présentés. Dans le même esprit, la bibliographie ne prétend pas être exhaustive : elle est très partielle et certainement partielle. Elle doit être considérée comme une clé permettant au lecteur de retrouver les autres publications afin qu'il puisse développer par lui-même tout point l'intéressant plus particulièrement. Enfin, les techniques d'étude et d'ingénierie des surfaces évoluent très vite et il ne semble pas nécessaire de surcharger le texte d'informations qui seront probablement périmées dans quelques années.

Alain Cornet et Jean-Paul Deville
Strasbourg, Bucarest, mai 1998.



Table des matières

Petit lexique des acronymes et abréviations	1
1 • Propriétés physico-chimiques des surfaces	
1. Description des surfaces	10
1.1. <i>Surface idéale d'un solide</i>	10
1.2. <i>Surface réelle d'un matériau</i>	13
1.3. <i>Critères de stabilité et d'évolution d'une surface</i>	15
2. Reconstruction et relaxation	22
2.1. <i>Définitions</i>	23
2.2. <i>Relaxation</i>	24
2.3. <i>Les grands types de reconstruction</i>	26
3. Mouillabilité	31
3.1. <i>Interfaces liquide-solide</i>	32
3.2. <i>Interfaces solide-solide</i>	33
3.3. <i>Mouillabilité pratique</i>	37

2 • Topographie et mécanique des surfaces

1. Topographie des surfaces	41
1.1. <i>Importance de la topographie des surfaces</i>	41
1.2. <i>Topographie aléatoire et topographie déterministe</i>	42
1.3. <i>Perception et échelle de mesure</i>	45
1.4. <i>Les paramètres des surfaces</i>	46
1.5. <i>Profilométrie 2D</i>	48
1.6. <i>Vers une topographie 3D</i>	58
1.7. <i>De la topographie à l'ingénierie des surfaces</i>	58
2. Contraintes superficielles	59
2.1. <i>Importance des contraintes superficielles</i>	59
2.2. <i>Origine physique des contraintes superficielles</i>	61
2.3. <i>Critères de qualité des contraintes superficielles</i>	66
3. Dureté superficielle	70
3.1. <i>De la macrodureté à la dureté superficielle</i>	70
3.2. <i>La nanoindentation</i>	74
3.3. <i>Caractérisation des couches minces</i>	82

3 • Tribologie : frottement et usure des surfaces

1. Contact et frottement entre solides	89
1.1. <i>Contact entre surfaces</i>	89
1.2. <i>Introduction au frottement</i>	93
1.3. <i>De la nanotribologie à la macrotribologie</i>	99
2. Principaux modes d'usure des surfaces	106
2.1. <i>Usure abrasive</i>	108
2.2. <i>Usure adhésive</i>	111
2.3. <i>Usure induite par petits débattements</i>	117
2.4. <i>Usure par fatigue superficielle</i>	120
2.5. <i>Usure par fatigue thermique superficielle</i>	122
2.6. <i>Usure par érosion et/ou cavitation</i>	125
2.7. <i>Usure par corrosion sous frottement</i>	129
3. Frottement, usure et ingénierie des surfaces	130
3.1. <i>Approche expérimentale et cartes de mécanismes d'usure</i>	130
3.2. <i>Modélisation de l'usure en frottement sec</i>	131

3.3. <i>Application à l'étude de l'usure en petits débattements</i>	135
3.4. <i>Usure et frottement des outillages</i>	137

4 • Bases physiques de l'analyse des surfaces

1. Interaction rayonnement – matière	141
1.1. <i>Relation énergie – longueur d'onde</i>	141
1.2. <i>Interaction rayons X – matière</i>	142
1.3. <i>Interaction électron – matière</i>	155
2. Les forces atomiques et moléculaires	157
2.1. <i>Les forces coulombiennes</i>	159
2.2. <i>Les forces dipolaires</i>	159
2.3. <i>Interactions avec les molécules polarisables</i>	160
2.4. <i>Les forces de dispersion</i>	160
2.5. <i>La mesure des forces atomiques et moléculaires</i>	161
3. L'effet tunnel	161

5 • Méthodes d'analyse de l'ingénieur des surfaces

1. Essai de classement des méthodes d'analyse	163
2. Caractérisation morphologique	168
2.1. <i>Rugosité</i>	168
2.2. <i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	179
2.3. <i>Microscopies en champ proche</i>	183
3. Caractérisation mécanique	188
3.1. <i>Mesures par nanoindentation</i>	188
3.2. <i>Mesure des contraintes superficielles</i>	191
4. Caractérisation structurale	202
4.1. <i>Diffraction rasante et réflectométrie X</i>	202
4.2. <i>Les spectroscopies d'absorption (EXAFS – SEXAFS)</i>	208
4.3. <i>Ellipsométrie</i>	209

5. Caractérisation physico-chimique	215
5.1. <i>Les bases de la mesure des angles de contact</i>	215
5.2. <i>L'analyse dynamique des angles de contact</i>	216
6. Caractérisation chimique	218
6.1. <i>Spectroscopie des électrons Auger</i>	218
6.2. <i>Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X</i>	227
6.3. <i>Spectroscopie par décharge lumineuse</i>	233
6.4. <i>Spectroscopie de masse d'ions ou de neutres secondaires</i>	236

6 • Méthodes de préparation des surfaces

1. Essai de classement des méthodes de préparation	243
2. Traitements hors équilibre	247
2.1. <i>Implantation ionique</i>	247
2.2. <i>Techniques laser</i>	256
3. Introduction de précontraintes mécaniques	268
3.1. <i>Exemple du grenailage</i>	268
3.2. <i>Exemple du choc laser</i>	271
4. Réalisation de couches minces par PVD et CVD	272
4.1. <i>Dépôt physique en phase vapeur – PVD</i>	273
4.2. <i>Dépôt chimique en phase vapeur – CVD</i>	274
5. Essai de comparaison des méthodes	275
5.1. <i>Les paramètres physiques</i>	275
5.2. <i>Les paramètres pratiques</i>	276
5.3. <i>Les matériaux déposés</i>	277
6. Réalisation de multicouches	277

7 • Étude de cas

1. Traitements de surface des ressorts de soupapes	279
1.1. <i>Fabrication des ressorts et traitements de surface</i>	281
1.2. <i>Mesure des contraintes superficielles</i>	283

2. Quelques traitements de surface de biomatériaux	285
2.1. <i>Implantation ionique</i>	287
2.2. <i>Dépôts sous plasma froid</i>	289
2.3. <i>Nitruration CVD assistée plasma avec diffusion</i>	290
2.4. <i>Caractérisation et test des traitements</i>	291
3. Mise en œuvre des techniques laser	293
3.1. <i>Décapage des surfaces</i>	294
3.2. <i>Exemple de traitement thermique</i>	295
3.3. <i>Exemples de refusion superficielle sans alliage</i>	296
3.4. <i>Exemples de refusion avec alliage superficiel</i>	299
4. Nucléation et croissance de couches diamant par CVD	300
5. Modification de surfaces de polymères par plasma	308
5.1. <i>Traitements de surface de Nylon 6 par plasma micro-ondes</i>	309
5.2. <i>Étude macroscopique de la surface modifiée</i>	310
5.3. <i>Étude microscopique de la surface modifiée</i>	312
6. Synthèse et croissance d'un matériau pour la catalyse hétérogène : le carbure de silicium de haute surface spécifique	314
6.1. <i>Synthèse, nucléation et croissance de carbure de silicium de haute surface spécifique</i>	315
6.2. <i>Mise en évidence du mécanisme de croissance VLS de whiskers de SiC</i>	315
6.3. <i>Du matériau à la catalyse : nanoparticules métalliques dispersées sur du SiC dopé</i>	318
7. Couches minces pour l'enregistrement magnétique	319
7.1. <i>Croissance de cobalt sur la face (001) du chrome</i>	320
7.2. <i>Croissance de chrome sur la face (0001) du cobalt</i>	323
7.3. <i>Étude des propriétés magnétiques</i>	325
 Annexe A : Les fractales	 327
Annexe B : Introduction aux systèmes dynamiques	 331



Petit lexique des acronymes et abréviations

Ce lexique n'est pas exhaustif. L'inventivité des spectroscopistes et autres analystes est sans limite. De nouveaux termes sont créés ou modifiés chaque année. Certaines abréviations sont utilisées en préfixe ou en suffixe : elles sont soulignées dans ce lexique. Notre choix dépasse les seules méthodes d'analyse des surfaces pour offrir au lecteur de publications spécialisées le moyen de comprendre des titres comme ceux-là :

* *Studies of polymorphic systems using the methods of FTIR, DRIFT, ¹³C-, CP/MAR/NMR, DTA and XRD.*

* *An investigation of the structures of the chemisorbed species from hydrocarbons on metal surfaces using FTIR and EELS in conjunction with LEED, AES and TPD.*

AAS : **Atomic absorption spectroscopy**
Spectroscopie d'absorption atomique

AES : **Auger electron spectroscopy**
Spectroscopie des électrons Auger

mais aussi

AES : **Atomic emission spectroscopy**
Spectroscopie d'émission atomique

AFM : **Atomic force microscopy**
Microscopie à force atomique

AFS : **Atomic fluorescence spectroscopy**
Spectroscopie de fluorescence atomique

ALE : **Atomic layer epitaxy**

AP : **Atom probe**
Sonde atomique

<u>AR</u> :	Angular resolved <i>Résolu angulairement</i>
ARUPS :	Angular resolved ultraviolet photoemission spectroscopy <i>Photoémission UV résolue angulairement</i>
ATD :	DTA <i>Analyse thermique différentielle</i>
<u>ATR</u> :	Attenuated total reflection <i>Réflexion totale atténuée</i>
bcc :	body centered cubic (voir cc)
BET :	Brunauer, Emmett, Teller
BIS :	Bremstrahlung Isokromat Spektroskopie <i>Photoémission inverse</i>
CARS :	Coherent anti-Stokes Raman Spectroscopy <i>Spectroscopie Raman anti Stokes cohérente</i>
cc :	<i>cubique centré</i> (voir bcc)
<u>CD</u> :	Circular dichroism <i>Dichroïsme circulaire</i>
CER :	<i>Constante d'élasticité radiocristallographique</i>
cfc	<i>cubique à faces centrées</i> (voir fcc)
CP/MAR/NMR :	Cross polarization magic angle rotation NMR <i>RMN en polarisation croisée à l'angle magique</i>
CSM :	Continus stiffness measurement <i>Nanoindentation dynamique</i>
CVD :	Chemical vapor deposition <i>Déposition en phase vapeur par voie chimique</i>
DAS :	Dimer adatom stacking fault <i>Dimère adatome faute d'empilement</i>
<u>DCP</u> :	Direct current plasma <i>Plasma induit en courant continu</i>
DRS :	Direct recoil spectroscopy <i>Spectrométrie à temps de vol</i>
DRIFT :	Diffuse reflectance infrared spectroscopy (with FT) <i>Spectroscopie infrarouge en réflectance diffuse (avec TF)</i>
DSC :	Differential scanning calorimetry <i>Calorimétrie à balayage différentiel</i>
DTA :	Differential thermal analysis (voir ATD)

EBIC :	Electron beam induced current <i>Courant induit par un faisceau d'électrons</i>
EBSA :	Electron back scattered diffraction <i>Diffraction d'électrons rétrodiffusés</i>
ECR :	Electron cyclotron resonance <i>Résonance cyclotron électronique</i>
EDS :	Energy dispersive spectrometer <i>Spectromètre à dispersion d'énergie</i>
EDX :	Electron dispersion X-ray (spectroscopy) <i>Analyse en spectroscopie dispersive des rayons X</i>
EELS :	Electron energy loss spectroscopy <i>Spectroscopie de pertes d'énergie électroniques</i>
ENDOR :	Electron and nuclear double resonance <i>Double résonance électronique et nucléaire (pratiquée en RPE)</i>
EPMA :	Electron probe microanalysis <i>Microsonde électronique, ou Sonde de Castaing</i>
ESCA :	Electron spectroscopy for chemical analysis <i>Spectroscopie électronique pour l'analyse chimique (voir XPS)</i>
ESD :	Electron stimulated desorption <i>Désorption assistée par les électrons</i>
ESR :	Electron spin resonance <i>Résonance paramagnétique électronique (RPE)</i>
EXAFS :	Extended X-ray absorption fine structure <i>Spectroscopie d'absorption X étendue</i>
FABMS :	Fast atom bombardment mass spectrometry <i>SIMS statique avec des faisceaux de neutres</i>
fcc	face centered cubic (voir cfc)
FIM :	Field ion microscopy <i>Microscopie ionique à effet de champ</i>
FIP :	Fretting fatigue <i>Fatigue induite en petits débattements</i>
<u>FIR</u> :	Far infrared <i>Infrarouge lointain</i>
<u>FT</u> :	Fourier transform <i>Transformée de Fourier (<u>TF</u>)</i>
FTIR :	Frustrated total internal reflexion <i>Réflexion totale interne frustrée</i>

mais surtout

FTIR :	Fourier transform infrared (spectroscopy) <i>Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier</i>
GC :	Gas chromatography <i>Chromatographie en phase gazeuse</i>
GDL :	Glow discharge lamp <i>Lampe à décharge lumineuse (voir SDL)</i>
GIXS :	Grazing incidence X-ray scattering <i>Diffusion des rayons X en incidence rasante</i>
GPC :	Gel permeation chromatography <i>Chromatographie à perméation de gel</i>
hc :	<i>hexagonal compact (voir hcp)</i>
hcp :	hexagonal closed packed (voir hc)
HPLC :	High performance liquid chromatography <i>Chromatographie en phase liquide de haute performance</i>
<u>HR</u> :	High resolution <i>Haute résolution</i>
IBAD :	Ion beam assisted deposition <i>Mixage ionique dynamique</i>
IBS :	Ion beam sputtering <i>Pulvérisation par faisceaux d'ions</i>
<u>ICP</u> :	Inductively coupled plasma <i>Plasma couplé par induction</i>
IR :	Infrared <i>Infrarouge</i>
ISS :	Ion scattering spectroscopy <i>Spectroscopie d'ions rétrodiffusés</i>
LAMMA :	Laser assisted microprobe analysis <i>Microsonde assistée par laser</i>
<u>LC</u> :	Liquid chromatography <i>Chromatographie en phase liquide</i>
LEED :	Low energy electron diffraction <i>Diffraction des électrons lents (ou de faible énergie)</i>
LPA :	Lorentz-polarisation-absorption <i>Correction Lorentz polarisation absorption</i>
MBE :	Molecular beam epitaxy <i>Epitaxie par jets moléculaires</i>
MC :	<i>Monocouche (voir ML)</i>

- MEB : *Microscopie électronique à balayage* (voir SEM)
- MFM : **Magnetic force microscopy**
Microscopie à force magnétique
- ML : **Monolayer** (voir MC)
- MMB : *Microscope mécanique à balayage*
- MO : **Metal organic**
Organo-métallique
- MOKE : **Magneto-optic Kerr Effect**
Effet Kerr magnéto-optique
- MS : **Mass spectrometry**
Spectrométrie de masse
- NAA : **Neutron activation analysis**
Analyse par activation neutronique
- NMR : **Nuclear magnetic resonance**
Résonance magnétique nucléaire (RMN)
- PE : **Plasma enhanced**
Assisté par plasma
- PIBE : **Pulsed ion beam evaporation**
Évaporation sous faisceau pulsé d'ions
- PIXE : **Proton induced X-ray emission**
Émission de rayons X induits par les protons
- PLD : **Pulsed laser deposition**
Ablation laser
- PVD : **Physical vapor deposition**
Déposition en phase vapeur par voie physique
- RBS : **Rutherford backscattering**
Rétrodiffusion coulombienne
- RHEED : **Reflexion high energy electron diffraction**
Diffraction d'électrons rapides sous incidence rasante
- RMN : (voir NMR)
- RMS : **Root mean square**
Ecart quadratique moyen
- RPE : (voir ESR)
- S : **Surface** ou **Scanning**
« de surface » ou « à balayage »
- SAM : **Scanning Auger microscope**
Microscope Auger à balayage

S(O)DL :	<i>Spectroscopie (optique) à décharge lumineuse (voir GDL)</i>
SEM :	<i>(voir MEB)</i>
SERS :	Surface enhanced Raman spectroscopy <i>Diffusion Raman exaltée de surface</i>
SFA :	Surface force apparatus <i>Machine de force</i>
SIMS :	Secondary ion mass spectroscopy <i>Spectroscopie de masse d'ions secondaires</i>
SNMS :	Secondary neutral ion mass spectroscopy <i>Spectroscopie de masse de neutres secondaires</i>
SNOM :	Scanning near field optical microscopy <i>Microscope à champ proche optique</i>
<u>SR</u> :	Synchrotron radiation <i>Rayonnement synchrotron</i>
STEM :	Scanning transmission electron microscopy <i>Microscopie électronique à balayage en transmission</i>
STM :	Scanning tunneling microscopy <i>Microscopie à effet tunnel</i>
TEM :	Transmission electron microscopy <i>Microscopie électronique à transmission</i>
TLK :	Terrace, ledge, kink <i>Terrasse, gradin, cran</i>
<u>ToF</u> :	Time of flight <i>Temps de vol</i>
TPD :	Temperature programmed desorption <i>Désorption thermique programmée en température</i>
UPS :	Ultraviolet photoelectron spectroscopy <i>Spectroscopie de photoélectrons induits par les UV</i>
UV/vis :	Ultraviolet/visible <i>UV/visible</i>
<u>VUV</u> :	Very far ultraviolet <i>Ultraviolet lointain</i>
<u>WDS</u> :	Wavelength dispersive spectrometer <i>Spectromètre à dispersion de longueur d'onde</i>
XANES :	X-ray absorption near edge structure <i>Absorption X au voisinage des seuils</i>
XAS :	X-ray absorption spectroscopy <i>Spectroscopie d'absorption X</i>

- XPS : **X-ray photoelectron spectroscopy**
Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X
- XRD : **X-ray diffraction**
Diffraction des rayons X
- XRF : **X-ray fluorescence**
Fluorescence X

Et pour conclure :

- ENSAIS - LMCM** : École nationale supérieure des arts et industries de
Strasbourg – Laboratoire de mécanique, corrosion et
matériaux
- IPCMS - GSI** : Institut de physique et chimie des matériaux de
Strasbourg – Groupe Surfaces et Interfaces

1

Propriétés physico-chimiques des surfaces

*« Le réel n'est jamais « ce que l'on pourrait croire »
mais toujours ce que l'on aurait dû penser.
(...) Rien ne va de soi. Rien n'est donné. Tout est construit. »*

Gaston Bachelard

En cherchant, aussi brièvement que possible, ce que la thermodynamique nous permet de prédire sur la stabilité et l'évolution des surfaces solides (Sect. 1.3), nous verrons, comme nous l'avons indiqué dans l'avant-propos, que, loin d'être des limites franches, les surfaces et les interfaces sont des régions d'extension spatiale floue où certaines propriétés du matériau peuvent être très différentes de celles qu'elles sont dans le volume. Cette approche a l'avantage de faire un lien avec la technologie puisque développer des matériaux nouveaux suppose de modifier localement des propriétés et que la miniaturisation revient à multiplier le nombre de surfaces et interfaces.

Pendant longtemps, étudier une surface est surtout revenu à chercher des propriétés macroscopiques liées à l'adsorption de molécules (méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller), isothermes d'adsorption, surface spécifique). Dans les années soixante, les progrès de la technologie de l'ultravide ont facilité le développement de nouvelles méthodes de caractérisation structurales et analytiques et ont permis celui de réelles études des surfaces à l'échelle micro- ou nanoscopique. Évidemment, dans un premier temps, il fallait valider ces méthodes sur des matériaux simples et pendant plus d'une décennie seules des faces simples de monocristaux ont été étudiées. Elles fournissaient de nombreux sujets de débats et de controverses. Par exemple, il aura fallu attendre plus de vingt-cinq ans et la découverte de la microscopie à effet tunnel (STM) pour résoudre la structure de la face propre (111) du silicium. L'étude de l'interface entre l'argent et le silicium s'est prolongée sur plus d'une décennie avant que des modèles satisfaisants soient acceptés. Ces cas, certes assez académiques, ont permis de jauger chacune des nouvelles méthodes de caractérisation des surfaces. Enfin, dans la dernière décennie, ces méthodes ont pu entrer petit à petit dans le domaine industriel et ont permis de féconder les développements récents de nouveaux matériaux de structure ou de fonction.

Notre cheminement suivra un peu cette évolution, allant de la description naïve d'une surface supposée parfaite à celle d'un système complexe.

1. Description des surfaces

1.1. Surface idéale d'un solide

Pour créer une surface idéale à partir d'un solide cristallin, on imagine un plan quelconque (hkl) faisant un angle faible avec un plan dense tel que (001), (111) ou (110). On ôte alors un à un les atomes situés d'un côté de ce plan qui traverse le cristal massif. Faire ce **clivage** pour obtenir une **face vicinale** coûtera de l'énergie puisqu'on coupe des liaisons chimiques. Partant d'un assemblage de sphères dures (représentant par exemple le mode cubique à faces centrées : **cfc** – *fcc*) ou de cubes (représentant le mode cubique centré : **cc** – *bcc*), on obtient à température nulle et à l'échelle microscopique des **terrasses** (*terraces* : T), constituées de portions de plans denses séparées par des gradins ou des **marches** (*steps*) qui forment des **contremarches** ou **lisières** (*ledges* : L) sur lesquelles se forment des décrochements appelés **crans** (*kinks* : K).

Dans ce modèle, appelé TLK d'après les initiales des mots anglais *terrace*, *ledge*, *kink* (Fig. 1.1a), les atomes peuvent occuper des sites sur les terrasses (1), au bord des gradins (2) ou sur les crans (3) avec les coordinences suivantes par rapport à un atome de volume.

Tableau 1.1. Coordinence d'un atome selon sa position dans le modèle TLK.

Terrasse	Gradin	Cran	Mode d'assemblage
5/6	4/6	3/6	cubes (cc)
9/12	7/12	6/12	sphères dures (cfc)

Quel que soit le modèle d'assemblage, les atomes en position de cran ont une coordinence égale à la moitié de celle des atomes du volume. Cette propriété a été utilisée pour calculer l'énergie de ces atomes à partir de l'énergie de cohésion (définie comme la différence entre l'énergie de l'atome libre et l'énergie cristalline), elle-même reliée à l'enthalpie de sublimation. Des calculs récents montrent que c'est loin d'être exact (Hecquet et Salanon, 1996⁽¹⁾). En effet, chaque fois qu'on coupe une liaison, le champ effectif vu par les atomes en place est modifié. Il faut donc apporter une correction à ce modèle naïf au travers d'une formule un peu compliquée⁽²⁾.

Quand on élève la température d'une telle surface, l'énergie d'activation thermique provoque le mouvement des atomes qui diffusent sur la surface à partir de leur position d'équilibre, introduisant une **rugosité** des marches et des terrasses (*roughening*). Quatre nouvelles positions sont alors possibles (Fig. 1.1b) : l'adatome sur une terrasse (4), la lacune dans une terrasse (5), l'adatome sur

(1) Hecquet P. et Salanon B., Step interactions and surface stability of Cu vicinals, *Surf. Sci.* **366** (1996) 415-431.

(2) Lapujoulade J., The roughening of metal surfaces, *Surf. Sci. Rep.* **20** (1994) 191-249.

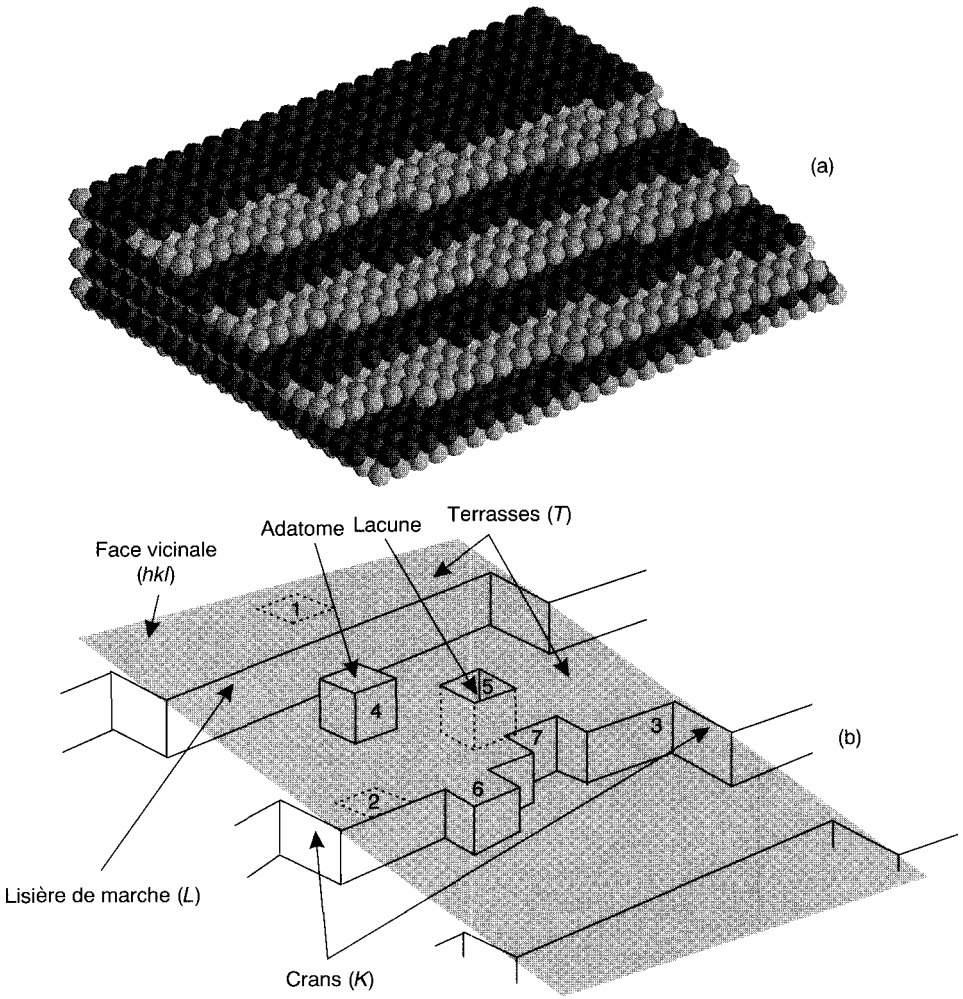


Fig. 1.1. Schéma d'une surface idéale à 0 K (a) et à température non nulle (b).

une contremarche (6) que Villain et Pimpinelli⁽³⁾ proposent de désigner par le mot « gradatome », la lacune dans une contremarche (7). La surface n'est déjà plus exactement un plan du réseau cristallin puisqu'il n'y a pas de raison pour que ce processus de diffusion soit ordonné. À plus haute température le désordre augmente et on pourra observer des phénomènes comme la **transition rugueuse**

(3) Villain J. et Pimpinelli A., *Physique de la croissance cristalline* (Eyrolles, Paris, 1995).

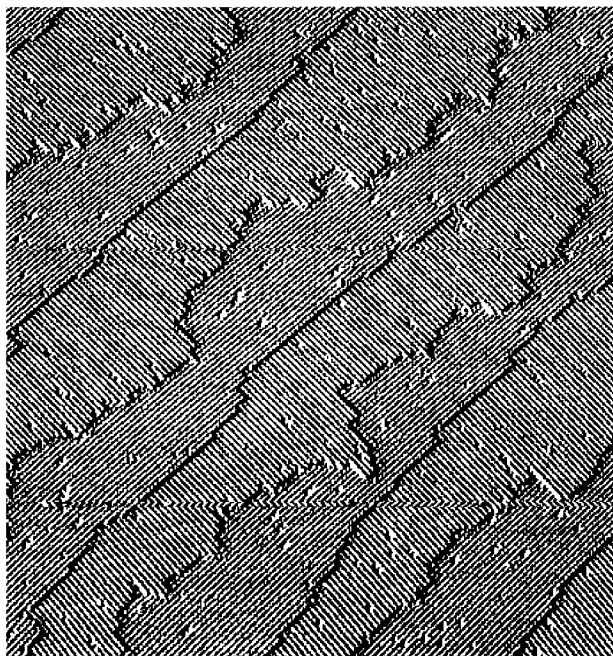


Fig. 1.2. Image STM d'une surface propre et reconstruite de Si (001). Remarquer l'alternance des lisières lisses et crantées et l'orientation différente de la reconstruction sur les marches successives dont la largeur moyenne est de 10 nm⁽⁴⁾ (tous droits réservés).

(roughening transition) ou la **préfusion de surface** (*surface melting*). Tous ces problèmes, et beaucoup d'autres liés à la croissance cristalline considérée d'un point de vue fondamental, sont bien traités dans l'ouvrage de Villain et Pimpinelli.

L'observation de telles surfaces, proches de l'idéalité, a pu être réalisée à l'échelle microscopique grâce à la microscopie électronique à balayage pratiquée en ultravide⁽⁵⁾. À l'échelle nanoscopique (atomique), l'observation en a été faite dès 1951 par E.W. Müller⁽⁶⁾ avec la **microscopie ionique à effet de champ** (*field*

(4) Lagally M., Mo Y.-M. *et al.*, *Kinetics of ordering and growth at surfaces* (Lagally M.G., Plenum, New York, 1990), p. 145.

(5) Heyraud J.C. et Métois J.J., Equilibrium shape and temperature : lead on graphite, *Surf. Sci.* **128** (1983) 334-342.

(6) Müller E.W., Surface studies by field emission, Principles of field emission, Applications of field emission, dans *Modern diffraction and imaging techniques in material science*, S. Amelinckx, R. Gevers, G. Remaut et J. Van Landuyt, Eds. (North Holland, Amsterdam, 1970), pp. 683-734.

ion microscopy). La découverte de la microscopie à effet tunnel (STM)⁽⁷⁾ a permis ensuite de faire l'image d'un grand nombre de surfaces à cette échelle. La figure 1.2 montre une face (001) de silicium avec des marches de type [110] vue en STM. Si le clivage ou la fracture permettent de créer de nouvelles surfaces, on peut aussi augmenter l'aire d'une surface en l'étirant ou en ajoutant des atomes. Dans ce dernier cas, on fait de la croissance cristalline.

1.2. Surface réelle d'un matériau

Dans les paragraphes précédents, nous avons décrit des surfaces modèles qui sont rarement rencontrées en ingénierie, sauf dans l'industrie des semi-conducteurs.

L'objet créé lorsqu'on prépare une surface industrielle est plus complexe. La figure 1.3 montre la structure schématique d'un métal polycristallin après usinage de la surface par un outil.

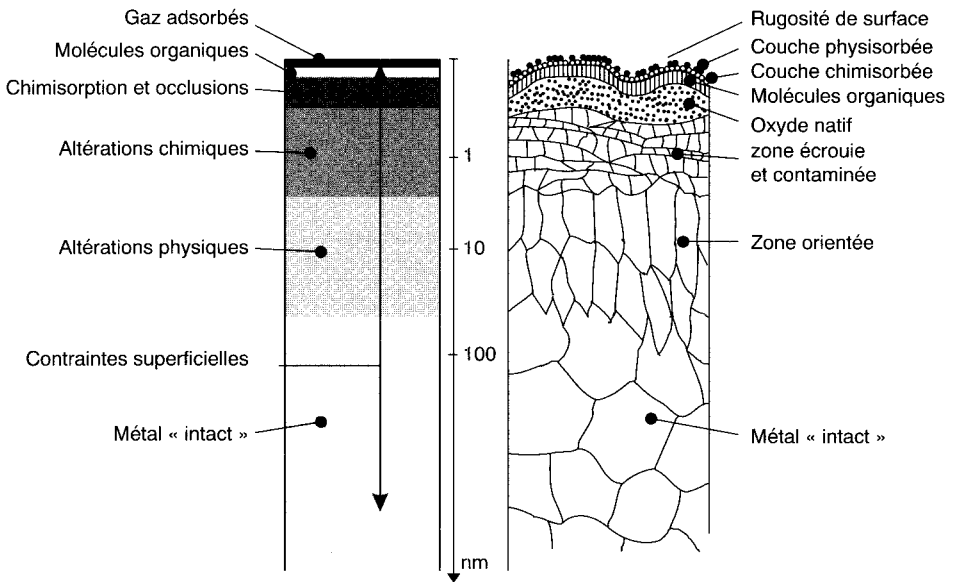


Fig. 1.3. Structure microscopique de la surface d'un métal usiné.

Quel que soit le processus de coupe, qui est toujours une rupture du matériau dans une zone plastifiée, il s'ensuivra de sévères perturbations du métal.

(7) Binnig G. et Rohrer H., Scanning tunneling microscopy : from birth to adolescence, *Rev. Mod. Phys.* **59** (1987) 615-625.

En allant du **volume du matériau** (*bulk material*) vers l'extrême surface, on traverse d'abord le métal intact, non perturbé par la coupe mais ayant ses propres défauts (impuretés, joints de grains, inclusions...). Ensuite, se présente une zone texturée où les modifications induites par la coupe sont essentiellement structurales. Puis vient une zone écrouie caractérisée par un grand désordre des grains et la présence de nouvelles impuretés introduites dans le matériau au moment de la coupe.

Cette région est recouverte d'une zone oxydée (oxyde natif) dont l'épaisseur va dépendre du matériau et de la cinétique d'oxydation. Par exemple, dans le cas du silicium, l'épaisseur de la couche d'oxyde natif est de l'ordre de deux nanomètres et augmente très peu avec le temps. Il en est de même pour la majorité des métaux passifs. Dans le cas de l'aluminium, du titane ou du zirconium, il est possible de trouver ou de former des couches d'oxydes ou d'hydroxydes de plusieurs centaines de nanomètres.

Finalement, on trouve l'extrême surface caractérisée par la présence de couches physi- et chimisorbées de molécules organiques, inertes ou vivantes (biofilm). L'ingénierie des surfaces doit prendre en compte toute cette région modifiée par divers types de dégradations ou de modifications : contraintes superficielles, altérations physiques et mécaniques, réactions chimiques avec l'atmosphère environnante qu'elle soit contrôlée ou non.

La figure 1.4 montre un schéma des diverses structures et effets observables dans les régions superficielles ou au voisinage des interfaces internes, sachant qu'une interface solide-liquide serait très différente.

Dans le tableau 1.II, sont répertoriées quelques propriétés physicochimiques observées dans les mêmes régions avec les domaines technologiques où elles interviennent de façon souvent spectaculaire.

Tableau 1.II. Propriétés influencées par les phénomènes de surface.

Propriétés électriques	Propriétés mécaniques	Propriétés cinétiques	Propriétés magnétiques
Hétérojonctions Recombinaisons Diffusion et dopage Structures * MIS, MOS * SOI	Fragilisation Fatigue Adhésion * verre-métal * métal/céramique * métal/polymère Soudure Couches dures * nitrures * carbures	Adsorption Ségrégation Catalyse * activation * poisons Corrosion Dépôts, modes de croissance	Magnétorésistance Anisotropie perpendiculaire

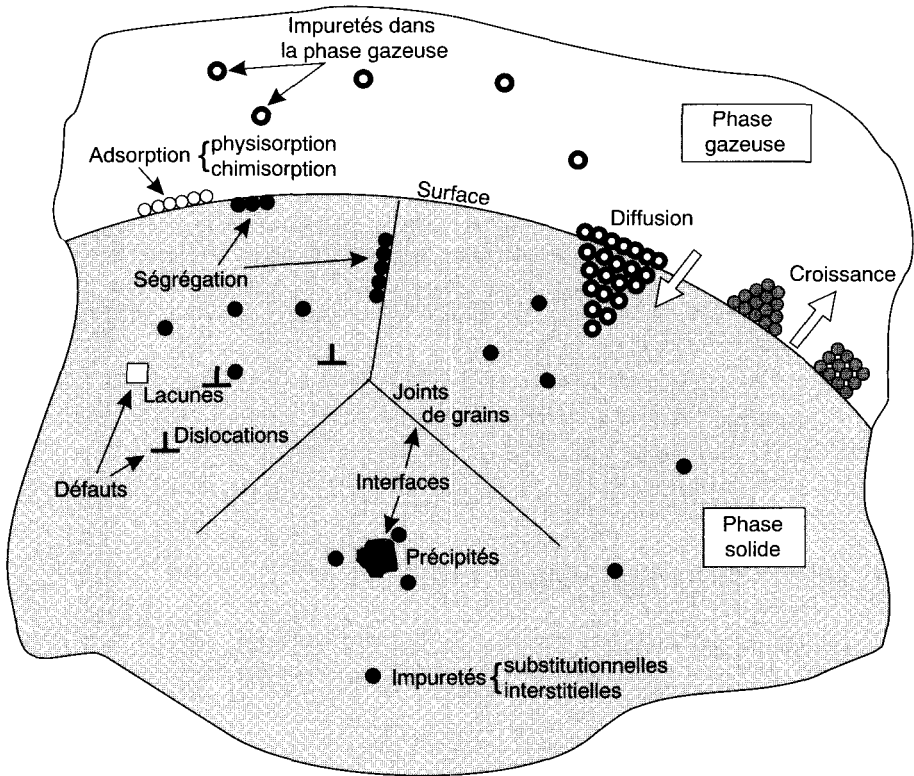


Fig. 1.4. Principaux phénomènes de surface et d'interface.

1.3. Critères de stabilité et d'évolution d'une surface

L'expérience quotidienne tendrait à montrer que les surfaces sont stables alors que les physicochimistes des surfaces savent bien qu'il n'en est rien. Par exemple, obtenir une surface propre d'un monocristal de chrome peut demander des semaines de travail et en quelques secondes ce travail peut être ruiné, par exemple en chauffant le métal un peu trop haut. En fait, les surfaces que nous utilisons évoluent plus ou moins rapidement vers un état de stabilité à moins qu'elles ne soient spécialement préparées pour ne pas évoluer. La thermodynamique permet de montrer qu'une quantité caractéristique de la surface, appelée la tension superficielle γ , est reliée à un potentiel thermodynamique. Sachant que tout système évolue de manière à rendre minimum un tel potentiel, on pourra prévoir ce que deviendra une surface quand on modifiera certaines variables thermodynamiques.

La variation d'énergie interne d'un système ouvert qui peut échanger travail et espèces chimiques est :

$$dU = dW + T dS + \sum_i \mu_i dN_i \quad (1.1)$$

où W , T , S représentent respectivement le travail, la température et l'entropie. μ et N sont les potentiels chimiques et le nombre de particules des espèces chimiques i .

Dans les présentations classiques de la thermodynamique l'échange de travail est en général réduit à la seule contribution du travail mécanique, l'action d'une pression P sur un volume V avec $dW = -PdV$. Cependant, un système peut échanger bien d'autres formes de travail qui, souvent, ne peuvent pas être négligées. Par exemple, on pourra avoir :

- du travail électrique (cas de la charge d'espace dans un semi-conducteur),
- du travail magnétique (retournement de domaines, friction magnétique),
- du travail dû aux contraintes et déformations (élasticité),
- du travail représentant la création d'une surface (coupure de liaisons).

1.3.1. Notion de tension superficielle

Les deux dernières contributions sont fondamentales pour nous permettre de comprendre l'évolution d'une surface. On peut exprimer dW pour la déformation d'un solide quelconque par :

$$dW_{\text{contr}} = \sum_{k=1}^6 T_k dS_k \quad (1.2)$$

où T_k est le tenseur des **contraintes** (*stress*) et S_k celui des **déformations** (*strain*). Pour le cas de la création d'une surface plane, il semble évident à première vue que la variation de travail sera proportionnelle à l'aire créée.

$$dW_s = \gamma dA \quad (1.3)$$

où γ est appelée la tension superficielle et s'exprime en J.m^{-2} ou parfois en N.m^{-1} ; il peut être pratique de l'exprimer en eV par atome. On trouve encore des valeurs exprimées dans l'ancien système CGS, en erg.cm^{-2} ou en dyne.cm^{-1} ($1 \text{ J.m}^{-2} = 1 \text{ N.m}^{-1} = 10^3 \text{ ergs.cm}^{-2} = 10^3 \text{ dynes.cm}^{-1}$).

À la lecture de la littérature anglo-saxonne, ne pas confondre *surface stress* et *surface tension*. Le terme *surface stress* désigne les contraintes superficielles, qui peuvent être de traction ou de compression, alors que *surface tension* correspond à notre γ .

En thermodynamique des surfaces, on devra séparer clairement le travail mécanique de l'énergie de création de surface et on aura donc :

$$dU = -P dV + T dS + \gamma dA + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad (1.4)$$

1.3.2. Tension superficielle et potentiels thermodynamiques

La définition intuitive de la tension superficielle ne permet pas de dire que c'est une quantité utile pour prédire l'évolution d'un système. Le modèle de Gibbs permet de démontrer que γ est relié à un potentiel thermodynamique caractéristique de la surface. On considère deux phases α et β séparées par un milieu interfacial dont on connaît mal l'étendue, l'état de contrainte et la composition. On choisit une variable thermodynamique (par exemple la concentration d'une espèce i en fonction de la profondeur dans le matériau). Constante dans le volume et égale respectivement à c_i^α et c_i^β dans les phases α et β , elle varie dans l'espace interfacial (Fig. 1.5a).

Dans le modèle de Gibbs, on prolonge par la pensée les deux phases α et β jusqu'à un « plan diviseur » de volume nul et d'aire A en gardant constantes les concentrations volumiques. On se trouve alors avec des atomes i en excès (Fig. 1.5b) qu'on répartit harmonieusement par la pensée sur le plan diviseur. Ce nombre d'atomes, N_i^s , est appelé une **quantité d'excès de Gibbs**.

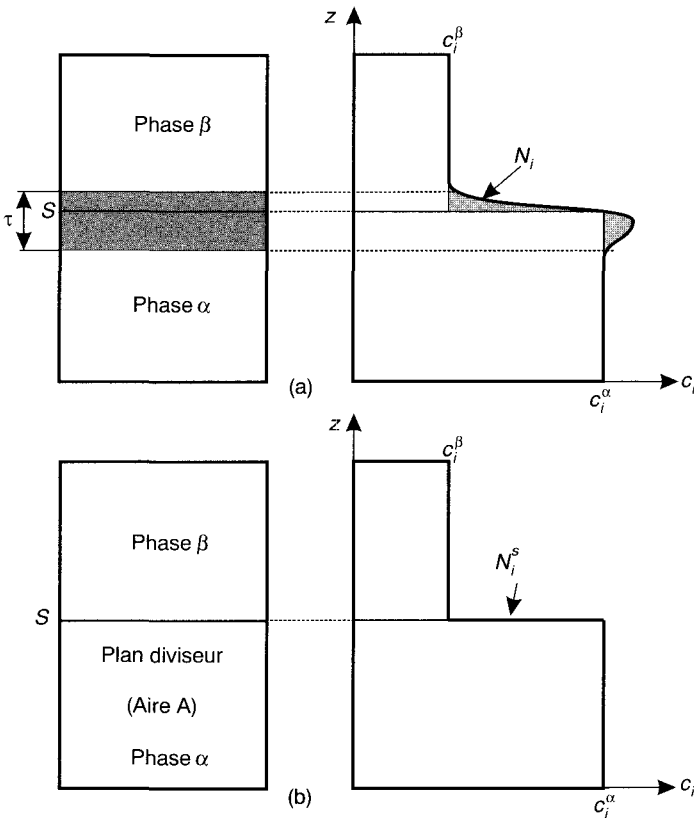


Fig. 1.5. Modèle de Gibbs : (a) réalité, (b) modèle.

Toute variable thermodynamique extensive, hormis le volume, est susceptible de donner une quantité d'excès de Gibbs. On la désigne avec sa notation usuelle affectée de l'exposant s . La question est de savoir si ce modèle est raisonnable. Gibbs a montré que dans tout système à un ou plusieurs composants on pouvait toujours trouver un plan diviseur pour lequel la quantité d'excès d'un des composants est nulle sans que soit violée la règle des phases. C'est ce qu'on appelle la **surface équimolaire de Gibbs**.

En reprenant la relation (1.4) pour les quantités d'excès on trouve :

$$dU^s = T dS^s + \gamma dA + \sum_{i=2}^n \mu_i dN_i^s \quad (1.5)$$

où la composante de travail mécanique a disparu (le plan diviseur n'a pas de volume !), où la composante chimique comprend $(n - 1)$ quantités d'excès à cause de la notion de surface équimolaire et où la composante de travail de création de la surface est par définition une quantité d'excès puisqu'elle ne peut exister qu'en surface.

En intégrant la relation (1.5), on obtient :

$$U^s = TS^s + \gamma A + \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s \quad (1.6)$$

Puis en manipulant les différents potentiels thermodynamiques d'excès qui représentent des quantités d'interface ou de surface (enthalpie H^s , enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs G^s , énergie libre de Helmholtz F^s , grand potentiel Ω^s), on trouve, respectivement, pour les systèmes à un et plusieurs composants :

$$F^s = \gamma A ; G^s = 0 \quad \text{si } n = 1 \quad (1.7a)$$

et :

$$F^s = \gamma A + \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s ; G^s = \sum_{i=2}^n \mu_i N_i^s ; \Omega^s = \gamma A \quad \text{si } n > 1 \quad (1.7b)$$

γ est donc bien proportionnel à un potentiel thermodynamique de surface et **l'évolution d'une surface non contrainte se fera par diminution du produit γA** . Quand la surface est soumise à une force qui modifie l'aire, la situation est bien plus complexe à calculer et la notion de plan diviseur devient beaucoup moins claire puisqu'il faut que la contrainte interfaciale puisse s'exercer dans un volume non nul. En faisant la différentielle totale de l'énergie libre d'excès F^s pour les systèmes à un seul composant, on voit que :

$$\partial F^s = \partial(\gamma A) = \gamma \partial A + A \partial \gamma \quad (1.8)$$

ce qui conduit à⁽⁸⁾⁽⁹⁾ :

$$\sigma_{ij}^s = \gamma \delta_{ij} + \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon_{ij}} \quad (1.9)$$

(8) *Éléments de métallurgie physique*, Tome 3, Alliages, Défauts cristallins (Chap. 20), textes réunis par Adda Y., Dupouy J.M., Philibert J. et Quéré Y. (INSTN-CEA, Paris, 1977).

(9) Ibach H., The role of surface stress in reconstruction, epitaxial growth and stabilization of mesoscopic structures, *Surf. Sci. Rep.* **29** (1997) 193-263.

en désignant la déformation par ε_{ij} et la contrainte de surface par σ_{ij}^s . C'est l'équation de Shuttleworth qu'on trouvera démontrée avec rigueur dans la référence⁽⁸⁾.

En dérivant l'équation (1.7b) on obtient :

$$\frac{dF^s}{dA} = \gamma + \frac{A}{dA} \frac{d\gamma}{dA} + \sum_{i=2}^n \mu_i \frac{dN_i^s}{dA} \quad (1.10)$$

Ici se retrouve aussi la notion de **contraintes de surface** (*surface stress*) et cette équation montre que l'application de contraintes au voisinage de la surface peut entraîner des modifications de tension superficielle et des évolutions chimiques. Des calculs approximatifs montrent que ces contraintes de surface sont loin d'être négligeables et vont induire sur les surfaces des phénomènes de relaxation et reconstruction. Le lecteur désirant en savoir plus pourra se référer utilement à Spaarnay⁽¹⁰⁾.

1.3.3. Rôle des composants de volume sur la surface

Si on fait la différentielle totale de l'équation (1.6) on obtient :

$$dU^s = T dS^s + S^s dT + \gamma dA + A d\gamma + \sum_{i=2}^n \mu_i dN_i^s + \sum_{i=2}^n N_i^s d\mu_i \quad (1.11)$$

et en couplant avec l'équation (1.5), il reste :

$$d\gamma = -S^s/A dT - \sum_{i=2}^n N_i^s/A d\mu_i \quad (1.12)$$

où les chimistes reconnaîtront un équivalent bidimensionnel de l'équation de Gibbs-Duhem. On peut en tirer deux conclusions essentielles :

1. la tension superficielle décroît quand on augmente la concentration superficielle d'espèces i à potentiel chimique plus important,
2. la variation de la tension superficielle dépend des potentiels chimiques de tous les constituants du matériau sauf un.

Dans le tableau 1.III sont fournies quelques données pour des molécules courantes.

La figure 1.6 donne les valeurs de la tension superficielle pour les différents éléments du tableau périodique comparées à l'énergie de cohésion. On constate une grande similarité entre les deux courbes avec une augmentation de la tension superficielle avec le numéro atomique et un maximum au voisinage du milieu des séries des métaux de transition.

(10) Spaarnay M.J., Thermodynamics (with an emphasis on surface problems), *Surf. Sci. Rep.* **4** (3/4) (1984) 101-270.

Tableau 1.III. Quelques valeurs de la tension superficielle.

Matériaux	γ (J.m ⁻²) val. expérimentale	γ (J.m ⁻²) val. théorique	T (°C)	Références
CaF ₂ (solide)	0,450		- 195	Somorjai ⁽¹²⁾
Cu (001)		1,273	- 273	Tian et Rahman
Cu (115)	2,016	1,391	- 273	<i>id.</i> ⁽¹¹⁾
Cu (liquide)	1,300		1 535	Somorjai ⁽¹²⁾
Cu (solide)	1,670		1 047	<i>id.</i>
Eau	0,073		20	<i>id.</i>
Éthanol	0,023		20	<i>id.</i>
MgO (solide)	1,200		25	<i>id.</i>
W (solide)	2,900		1 727	<i>id.</i>

La tension superficielle dépend beaucoup, comme on l'a vu, de la composition du matériau et de l'état réel de la surface. Ceci a pour conséquence que les mesures expérimentales de la tension superficielle seront très délicates. Il ne faut donc pas s'inquiéter si diverses tables fournissent des valeurs assez dispersées. Gardons à l'esprit que la tension superficielle d'un métal est de l'ordre de quelques J.m⁻².

À un degré moindre, la tension superficielle dépend de la nature de la face cristalline. Plus la face est dense, plus sa tension superficielle sera faible comme l'ont montré Heyraud et Métois (Réf.⁽⁵⁾) grâce à des mesures très fines. Ce résultat permet d'expliquer certaines reconstructions de surface.

1.3.4. Quelques conclusions pour l'ingénierie des surfaces

Des données précédentes et du fait que la surface va toujours obéir à l'équation d'adsorption de Gibbs et tendre à diminuer le produit γA , on peut en déduire qu'une surface métallique idéalement propre est instable. Quand on travaille sur un solide, jouer sur l'aire sera difficile, le seul moyen d'évolution se fera à travers γ et μ . Une surface tendra à adsorber des molécules à fort potentiel chimique ou faible tension superficielle. La forme la plus oxydée sera toujours la plus stable. On peut prédire aussi que des surfaces nitrurées ou carburées seront très stables. Par ailleurs, l'adsorption de molécules organiques sera facilitée et une surface sera toujours recouverte d'une fine pellicule de contamination. En revanche, une surface de polymères, essentiellement composés de molécules

(11) Tian Z.J. et Rahman T.S., Energetics of stepped Cu surfaces, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 9751-9759.

(12) Somorjai G.A., *Introduction to surface chemistry and catalysis* (John Wiley & Sons, New York, 1994).

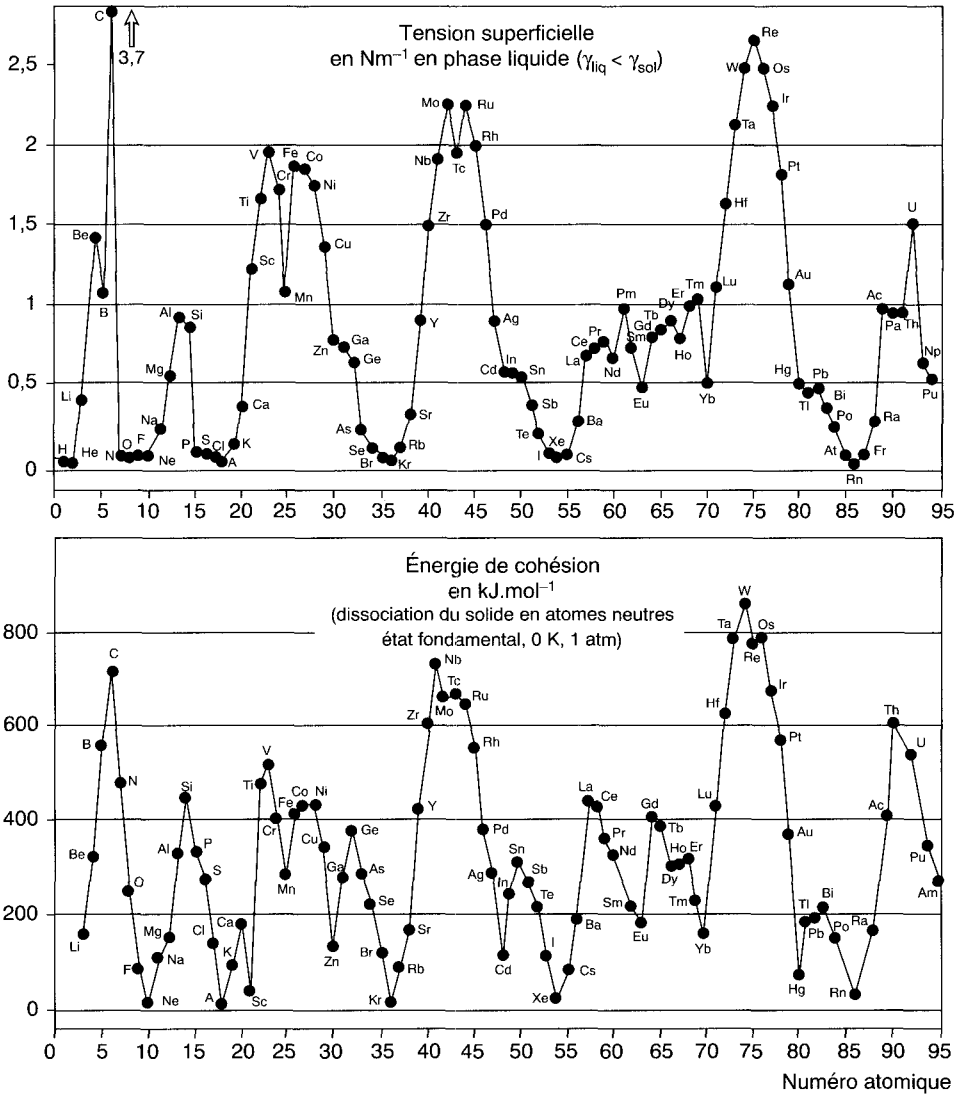


Fig. 1.6. Comparaison entre la tension superficielle et l'énergie de cohésion des éléments du tableau périodique.

organiques réticulées entre elles, sera tellement stable qu'il sera difficile d'y déposer des métaux. Il faudra procéder à des modifications de la surface de ces matériaux pour pouvoir effectuer des dépôts. C'est là qu'interviennent de nombreux procédés par plasma (flamme, décharge corona...).

Pour les interfaces, l'adsorption de molécules venant de l'atmosphère n'est évidemment pas possible et sera remplacée par le phénomène de ségrégation qui peut être soit thermiquement activé, soit induit par les contraintes. Par exemple, les impuretés telles que le soufre, le phosphore, l'antimoine tendront à migrer vers les joints de grains et pourront être responsables de la fragilisation des métaux et alliages, notamment ceux à base de fer. La ségrégation des mêmes éléments se fait aussi vers la surface et elle est responsable par exemple de l'empoisonnement des catalyseurs puisque les sites actifs sont bloqués par des atomes autres que ceux qu'on aimerait adsorber pour réaliser la réaction chimique souhaitée.

Dans le cas des alliages métalliques, il apparaît aussi des effets de ségrégation qui dépendent de trois facteurs, la tension superficielle des éléments constitutifs, la taille des atomes et les possibilités d'existence de phases ordonnées. La thermodynamique permet de prévoir qu'en surface, la ségrégation favorisera :

- l'espèce chimique ayant la plus faible tension superficielle,
- celle ayant le plus grand diamètre atomique (les « gros » atomes remonteront en surface pour soulager la contrainte),
- la formation de phases ordonnées en surface si le facteur d'enthalpie de mélange est favorable.

Dans de nombreux cas, il y a compétition entre ces trois moteurs de la ségrégation, ce qui rendra les prédictions sur la composition de la surface relativement difficiles et quelquefois hasardeuses. Cet effet est évidemment très important en catalyse puisque l'activité du catalyseur va dépendre de sa composition superficielle. Il est aussi capital de le prendre en compte dans les couches minces métalliques soumises à des traitements thermiques ou à des environnements extrêmes en température. La composition au voisinage de la surface ou des interfaces peut être totalement différente de celle qui est désirée pour la propriété recherchée. En revanche, si on sait piloter la ségrégation, on pourra obtenir en surface ou au voisinage des interfaces des phases métastables qui pourront jouer un rôle bénéfique pour les propriétés du matériau (protection contre la corrosion, anisotropie magnétique perpendiculaire, magnétorésistance géante...).

Attention : il est capital de se souvenir que la thermodynamique prévoit certes des évolutions mais qu'elle ne dit rien sur leur cinétique, qui peut être extrêmement lente dans certains cas.

2. Reconstruction et relaxation

Jusqu'à présent, nous avons surtout considéré la modification de la surface par l'adsorption ou la ségrégation. Il existe des cas où la surface ne peut pas diminuer son énergie libre (ou son grand potentiel) de cette manière, soit que l'on ait une surface inerte du point de vue chimique (métaux nobles, graphite), soit qu'il n'y ait pas de possibilité d'adsorption (absence d'atmosphère réactive, travail sous ultravide). La stabilité de la surface sera alors assurée par la modification

des positions relatives des atomes de la surface par rapport à celles qu'ils occuperaient dans le modèle TLK. Il y aura donc une évolution de la structure cristalline de la surface à travers deux phénomènes : la reconstruction et la relaxation. Rarement indépendantes, ces modifications peuvent être cependant décrites séparément. Notons enfin que relaxation et reconstruction peuvent être aussi induites par des adsorbats, ce qui rend la description complexe. La thermodynamique se contente hélas rarement d'équations simples et dans un système ouvert il y a toujours plusieurs variables thermodynamiques qui peuvent intervenir en même temps.

2.1. Définitions

La relaxation suppose des translations rigides des couches atomiques de surface par rapport à celles du volume. Ces translations sont perpendiculaires au plan de surface et n'altèrent pas la symétrie de translation des plans : elles ne changeront donc pas la symétrie des diagrammes de diffraction de surface mais elles modifieront les intensités des faisceaux diffusés. La **relaxation** peut s'étendre relativement loin dans le cristal (*multilayer relaxation*). La reconstruction suppose des réarrangements de rangées atomiques sur la surface qui modifient la maille du réseau et ses symétries de translation. On identifie une reconstruction par un symbole qui relie la **maille de surface** (*surface cell*) reconstruite à la maille issue des terrasses du modèle TLK. Par exemple Si (111) – (7 × 7) signifie que le plan de référence est le plan (111) du silicium et que la maille reconstruite est 7 fois plus grande le long de chacun des deux vecteurs de base du plan. Ce symbolisme est efficace si la reconstruction est commensurable avec le réseau. Si la reconstruction est incommensurable, on sera amené à définir une matrice de passage comme, par exemple, pour la reconstruction des plans (100) des métaux nobles (Ir, Pt, Au).

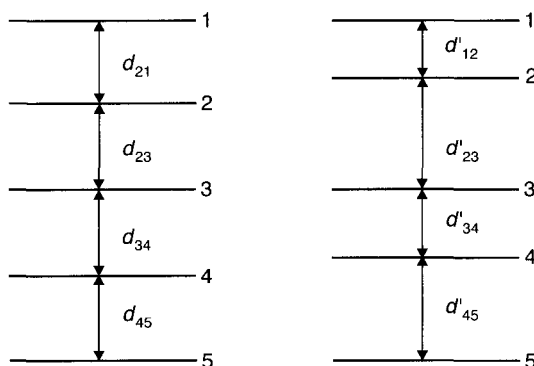


Fig. 1.7. Schéma de la relaxation : à gauche modèle non relaxé, à droite modèle relaxé.

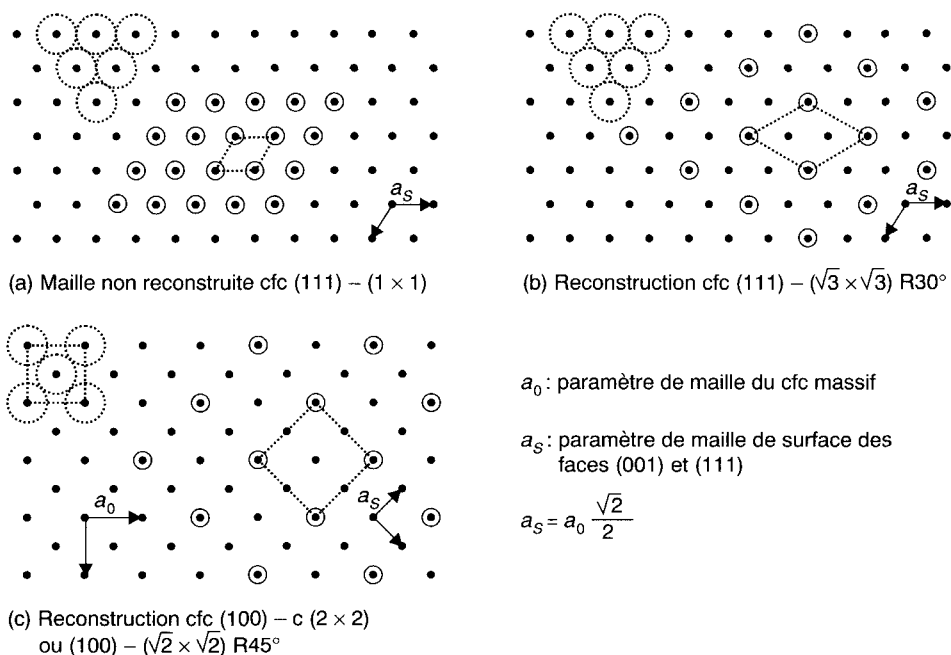


Fig. 1.8. Représentation schématique de mailles reconstruites de surface.

2.2. Relaxation

La plupart du temps, les métaux ont plutôt tendance à relaxer parce que la liaison métallique n'est pas dirigée. En revanche, les semi-conducteurs et, dans une certaine mesure, les métaux nobles ou « presque nobles » sont très sensibles à la reconstruction. Pour les surfaces propres de métaux, on peut donner des tendances générales du phénomène de relaxation⁽¹³⁾ :

- la distance interatomique entre la première et la deuxième couche est pratiquement toujours plus faible que le paramètre de volume (contraction du réseau),
- l'importance de la relaxation est du même ordre de grandeur pour les surfaces ayant la même structure [exemple cfc (110)],
- plus une face est compacte, moins il y a de relaxation ; on retrouve ici une illustration du fait que la tension superficielle des faces denses est plus faible et que ces faces sont donc plus stables,

(13) Jona F. et Marcus P.M., *Surface structures from LEED : Metal surfaces and metastable phases*, ICSOS II, Amsterdam, 1987 (Springer Verlag).

- le plus souvent il y a alternance du signe de la relaxation d'une couche atomique vers la suivante (succession de contractions et de dilatations) mais ce n'est pas systématique.

- + -		cc (211)	cc (310)	cfc (110)	cfc (311)
- - + -		cc (111)	cc (210)	cfc (210)	cfc (331)

Pour le calcul théorique des relaxations, on tend à utiliser des modèles qui prennent en compte les forces électrostatiques non compensées apparaissant lors de la troncature du cristal. Si on connaît la distribution de ces charges, ces forces se calculent facilement en utilisant la loi de Coulomb. Les premiers modèles ont supposé une répartition homogène de charges ponctuelles (modèle du « jellium ») et ont conduit soit à des relaxations trop importantes soit à des instabilités de la surface. Avec des répartitions irrégulières de charge autour des ions, on est arrivé à de bien meilleures prédictions.

La figure 1.9 donne des valeurs théoriques et expérimentales de relaxation pour diverses faces de métaux cc ou cfc.

Le coefficient de rugosité est défini comme le rapport entre l'aire de la maille de surface et l'aire occupée par les atomes situés en première couche.

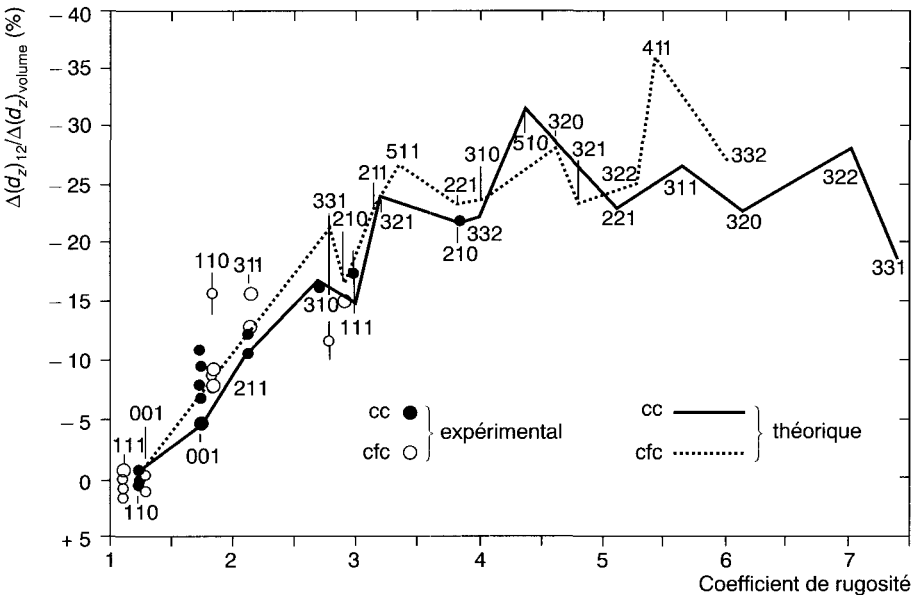


Fig. 1.9. Relaxation des diverses faces des métaux cc et cfc (d'après Réf.⁽¹³⁾).

2.3. Les grands types de reconstruction

Les semi-conducteurs (par exemple le silicium, le germanium et l'arséniure de gallium) sont plus sensibles à la reconstruction que les métaux. En effet, les liaisons chimiques mises en jeu sont fortement covalentes et donc dirigées. Cela signifie que leurs longueurs ne pourront pas se modifier et que les angles entre liaisons devront obéir aux diverses hybridations possibles. Mais surtout, la rupture de telles liaisons lors de la création de la surface introduit des **liaisons pendantes** (*dangling bonds*) qui sont extrêmement coûteuses en énergie car elles représentent des densités électroniques répulsives se faisant face. La minimisation de l'énergie superficielle ne se fera pas par la relaxation qui suppose la dilatation ou la compression des distances interréticulaires du cristal mais grâce à la reconstruction. Se produit alors un changement d'hybridation des orbitales qui se traduit en plus par des modifications de la structure électronique et donc des propriétés de transport au voisinage de la surface.

2.3.1. Reconstruction (2×1) des plans (111) et (100) du silicium

Pour la face (111) c'est la structure qu'on obtient en faisant un clivage sous vide du silicium. La simple troncature du réseau [structure (1×1)] introduit des liaisons pendantes rapprochées qui ne sont pas acceptables du point de vue énergétique (Fig. 1.10a). La reconstruction diminue considérablement cette interaction. Les premiers modèles ont supposé un **gauchissement** (*buckling*) de la surface produite par l'alternance d'une élévation et d'un abaissement des atomes de la surface obtenue grâce à une modification de l'hybridation sp^3 (Fig. 1.10b).

L'atome « haut » remplit les états s profonds et se lie de façon pyramidale aux atomes voisins par des orbitales p . L'atome « bas » garde une liaison pendante de type p qui reste vide (mais étant enfouie elle est moins nocive). Cet atome se lie à ses voisins *via* une hybridation sp^2 . En fait, ce modèle n'est pas compatible avec les mesures de photoémission et les propriétés optiques : il faut introduire une distorsion de la « bicouche » d'atomes superficielle (Fig. 1.10c). Chaque atome de type 1 et 2 (cercles centrés) a une orbitale $3p_z$ pendante et les zigzags ainsi créés se couplent pour former une liaison π comme dans les composés organiques (*π -bonded chain model* de Pandey). En réalité, il se produit de surcroît un peu de relaxation. On observe dans ce modèle des alternances de cycles d'atomes de silicium ayant respectivement 5 et 7 atomes au lieu des cycles normaux de type « chaise » à 6 atomes. On peut rapprocher cette structure de celle des joints de maclé $\Sigma 3$ dans le silicium (Fig. 1.10d).

Le plan (100) du silicium subit aussi une reconstruction (2×1) ; une illustration en STM en est donnée sur la figure 1.2. Le nombre de liaisons pendantes est diminué par la création de dimères Si-Si qui ont une orientation différente d'une terrasse à l'autre.

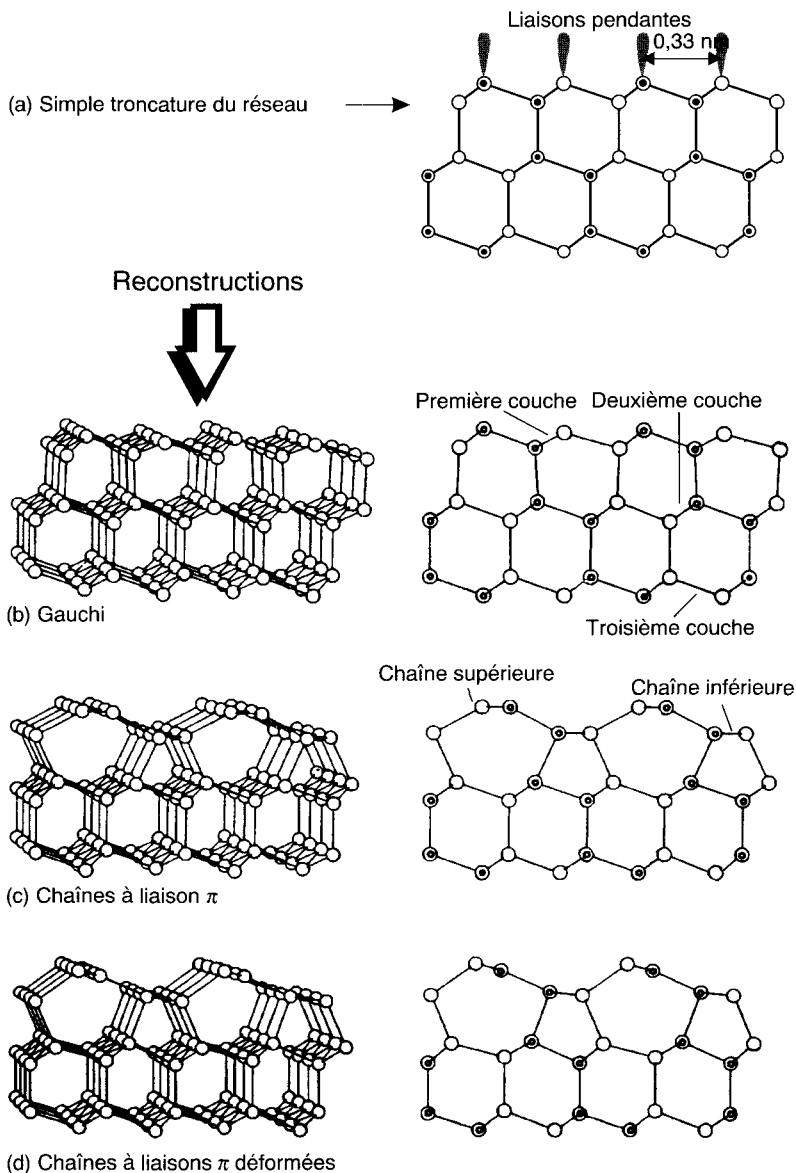


Fig. 1.10. Reconstruction (2×1) du silicium (111), d'après Smit⁽¹⁴⁾.

(14) Smit L., Tromp R.M. et Van der Veen J.F., Ion beam crystallography of Si surfaces IV. Si (111) - (2×1), *Surf. Sci.* **163** (1985) 315-334.

2.3.2. Reconstruction (7×7) du plan (111) du silicium

La surstructure Si (111) – (2×1) est métastable et un recuit à 380 °C conduit irréversiblement à une surstructure (7×7). Cette surstructure s'obtient aussi normalement après nettoyage d'une face (111) de silicium obtenue par coupe et polissage classiques. Il n'est pas possible d'entrer dans les détails de la résolution de cette surstructure qui a exigé plus de vingt ans d'efforts. Les techniques de réseau réciproque (diffraction d'électrons) étaient dans un premier temps inadéquates dans la mesure où elles imposaient le traitement de beaucoup trop d'informations. Dès qu'une image dans le réseau direct a pu être obtenue par STM, le problème a trouvé rapidement une solution qui était très éloignée de tout ce qu'on avait pu imaginer auparavant.

La référence⁽¹⁵⁾ renvoie à des illustrations des modèles successifs. Le dernier modèle en date, et le plus satisfaisant, est appelé **DAS** (*dimer adatom stacking fault*) (Réf.⁽¹⁶⁾) en raison de la présence d'un adatome en surface, de couplage des atomes de silicium en dimères et d'une faute d'empilement entre deux côtés de la maille. Cette structure a la particularité de supprimer plus de la moitié des liaisons pendantes (il n'en reste que 19 au lieu des 49 de la maille 7×7) et respecte le plus possible la coordination tétraédrique des atomes de silicium (Fig. 1.11). Il reste encore à bien comprendre la cinétique de cette transition de phase de surface (2×1) \rightarrow (7×7) et, notamment, à expliquer son irréversibilité.

2.3.3. Reconstruction (1×5) du plan (100) de Pt, Ir, Au

L'explication de ce type de reconstruction repose d'une part sur les propriétés d'anisotropie de γ (voir Sect. 1.3.3.) et d'autre part sur l'élasticité (création de surface par étirement). Ce sont surtout des structures déterminées en LEED qui ont permis de commencer à comprendre ces reconstructions qui ont pu être visualisées ensuite en STM. Pour l'iridium, il y a une transformation structurale du premier ordre (1×1) métastable en (1×5) hexagonale compacte. Autrement dit, on a l'homoépitaxie d'un plan (111) sur un substrat (100), facilitée ici par la taille de l'atome d'iridium (Fig. 1.12). L'énergie d'activation de cette transition est de l'ordre de 0,9 eV/at. L'iridium étant un des éléments possédant la plus forte tension superficielle, la différence entre $\gamma(111)$ et $\gamma(100)$ sera suffisante pour rendre la surface (111) énergétiquement bien plus stable que la face (100), puisque le rapport entre $\gamma(100)$ et $\gamma(111)$ est de l'ordre de 1,02.

Le cas du platine ou celui de l'or sont un peu plus compliqués. On s'aperçoit en effet que la structure n'est ni rigoureusement (1×5), ni toujours la même d'une partie de l'échantillon à l'autre. On peut expliquer cela, d'une part, par une reconstruction de type hexagonal (comme dans l'iridium), mais aussi par une

(15) Tromp R.M. et Van Loenen E.J., Ion beam crystallography of silicon surfaces III. Si (111) – (7×7), *Surf. Sci.* **15** (1985) 441-479.

(16) Takayanagi K. *et al.*, Structure analysis of the Si (111) – (7×7) reconstructed surface by transmission electron diffraction, *Surf. Sci.* **16** (1985) 367-392.

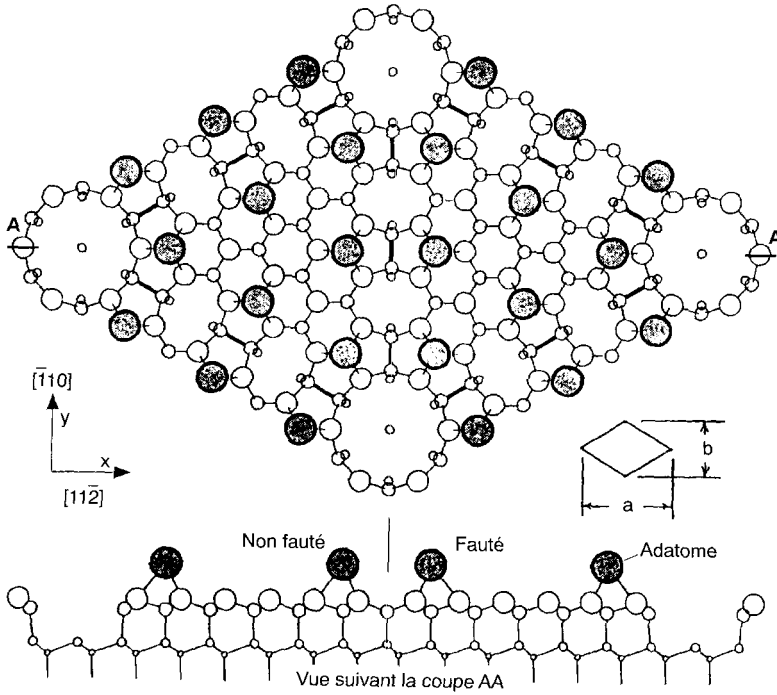


Fig. 1.11. Réseau DAS de la surface reconstruite Si (111) (7×7), d'après Takayanagi *et al.*⁽¹⁶⁾.

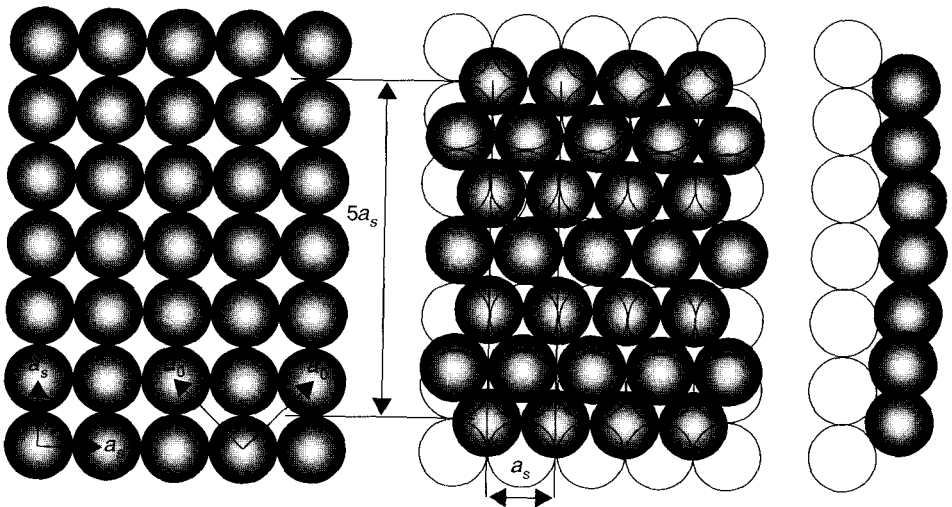


Fig. 1.12. Reconstruction (1×5).

densification de la surface par rapport au volume et même par rapport à un plan (111) idéal. Il y a raccourcissement des distances Pt-Pt (3 %) et Au-Au (4,2 %), ondulation de la surface et, bien sûr, relaxation entre le premier et le second plan. Il se produit à peu près le même phénomène dans le cas de la reconstruction de la face (111) de l'or. Comme pour le platine (100), elle n'est pas totalement reproductible mais tourne autour de $(1 \times 22 \pm 2)$. Des études en STM ont montré des réseaux de marches ordonnées de très longue période qui sont compatibles avec une superdensification de la surface de l'or.

2.3.4. Reconstruction (1×2) du plan (110) des métaux cfc

Le plan (110) des métaux cfc est beaucoup moins dense que les plans (111) et (100). Il peut être considéré du point de vue TLK comme un assemblage de rangées compactes [110] situées alternativement à deux niveaux. Plusieurs modèles sont possibles : *buckling* (gauchissement), *row pairing* (appariement des rangées) et *missing row* (rangée manquante). Dans ce dernier cas, on gagne de l'énergie superficielle en ôtant une rangée « haute » sur deux. On forme ainsi une structure en « toit d'usine » avec des microfacettes (111). On substitue des surfaces à faible γ à des surfaces moins stables ($\gamma_{110}/\gamma_{111} \approx 1.04$).

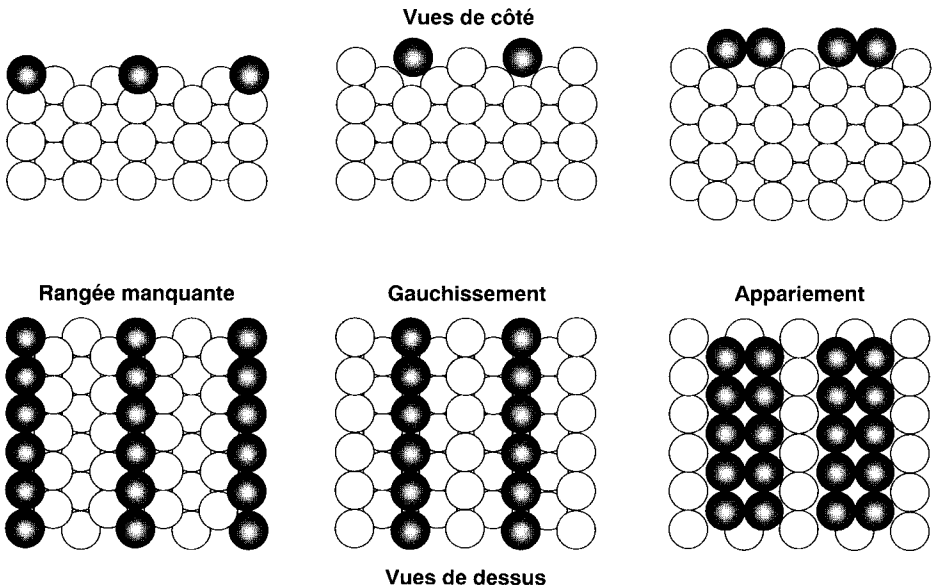


Fig. 1.13. Variantes de reconstruction (1×2) du plan (110) des métaux cfc.

3. Mouillabilité

Que se passe-t-il lorsque, chez soi, on fait une sauce vinaigrette ou qu'on repeint sa salle de bains ? Que voit-on lorsque la pluie commence à tomber sur notre parapluie ? Qu'arrive-t-il, si à l'atelier, on procède à un traitement de surface ou si on fait au laboratoire de la croissance cristalline ? Quand on travaille bien chez soi, l'expérience montre que la peinture s'étale parfaitement sur le mur et qu'au repos il y a des gouttes de vinaigre dans l'huile ou *vice versa*. Sur le parapluie se forment des gouttes qui finissent par rouler sur le tissu imperméabilisé. À l'atelier ou au laboratoire les résultats peuvent être tout à fait inattendus. Avec ces petites ou grandes expériences, on teste la notion de **mouillabilité** (*wetting*). La peinture « mouille » le plâtre (elle est conditionnée pour produire cet heureux résultat) et l'eau ne mouille pas le parapluie dont le tissu est conçu pour que des gouttes se forment dessus au lieu de le traverser. Ces gouttes, plus ou moins grosses, plus ou moins étalées, ont une forme qui permet de minimiser l'énergie totale du système.

Du point de vue physique, on considère une phase solide *S* sur laquelle se déposent des atomes ou molécules de phase liquide *L*, le tout étant entouré d'atomes ou de molécules de phase gazeuse *G*. L'angle θ que fait la goutte avec le substrat, appelé **angle de contact**, dépend des tensions interfaciales des espèces en présence. La figure 1.14 montre la configuration du système et la répartition des forces qui s'exercent sur les interfaces.

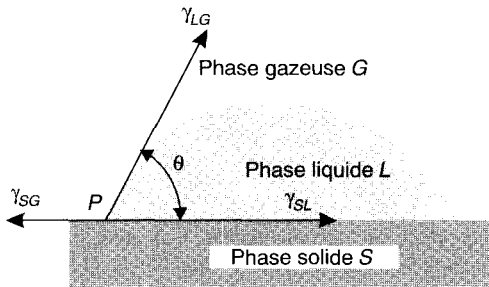


Fig. 1.14. Angle de contact à l'équilibre sur une surface solide.

En écrivant l'équilibre des forces (projection sur l'axe horizontal) on obtient l'équation de Young :

$$\gamma_{SG} - \gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SL} \quad (1.13)$$

où les divers γ sont les tensions interfaciales.

3.1. Interfaces liquide-solide

Une goutte liquide L est posée sur un solide S . Ils sont baignés tous deux par une phase gazeuse G . La relation de Young devient :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (1.14)$$

avec :

$$\gamma_{SG} = \gamma_S - \pi_e$$

π_e est la pression d'étalement du liquide due à son poids, γ_S et γ_L sont respectivement les tensions superficielles du liquide et du solide et γ_{SL} la tension interfaciale entre le liquide et le solide. Si le mouillage est partiel, la pression d'étalement est négligeable. On retrouve une énergie d'adhésion qui est l'équation de Young-Dupré :

$$W_{SL} = \gamma_{LG} (1 + \cos \theta) \quad (1.15)$$

La plupart du temps on confond tension superficielle et tension interfaciale entre une phase condensée et une phase diluée, dans la suite on trouvera γ_L à la place de γ_{LG} et γ_S à la place de γ_{SG} .

3.1.1. Angles de contact : méthode classique

Cette énergie peut se diviser en deux contributions de nature dispersive (force de dispersion de London entre deux molécules non polaires) et non dispersive (interactions dipolaires, liaisons hydrogène, interactions acido-basiques), comme on le verra au chapitre 4, section 2. On aura alors :

$$W_{SL}^d = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} \quad \text{et} \quad W_{SL}^{nd} = 2(\gamma_S^{nd} \gamma_L^{nd})^{1/2} \quad (1.16)$$

Les deux valeurs de γ_S peuvent être obtenues à partir de mesures d'angles de contact faites avec au moins deux liquides différents dont on connaît les diverses composantes de la tension superficielle.

3.1.2. Titration acido-basique et angles de contact

L'approche précédente du calcul de l'énergie de surface a pour inconvénient de regrouper dans la composante non dispersive des interactions qui n'ont rien à voir les unes avec les autres. On peut donc séparer les interactions de Lifshitz-Van der Waals (LW) des interactions acide-base (AB). On montre qu'on peut obtenir le travail d'adhésion par la formule suivante :

$$W_{SL} = \gamma_L (1 + \cos \theta) \\ = 2 \left[(\gamma_S^{LW} \gamma_L^{LW})^{1/2} + (\gamma_S^+ \gamma_L^-)^{1/2} + (\gamma_S^- \gamma_L^+)^{1/2} \right] \quad (1.17)$$

où γ^+ et γ^- sont les contributions aux tensions superficielles ayant soit le caractère « acide de Lewis » (accepteur d'électron), soit le caractère « base de Lewis » (donneur d'électrons)⁽¹⁷⁾.

En utilisant trois liquides au moins pour lesquels on connaît les valeurs des diverses contributions aux énergies de surface, on peut trouver les valeurs de γ pour le solide. On reviendra dans la section 5.2 du chapitre 7 sur l'utilisation de ces méthodes de mesure d'angles de contact pour étudier les modifications de surface de polymères.

3.2. Interfaces solide-solide

Lorsqu'on fait de la croissance cristalline à partir de la phase vapeur en déposant des atomes (adsorbat) sur un solide (substrat), on crée en général une interface solide-solide. À l'équilibre thermodynamique, on connaît trois modes de croissance qui sont liés au plus ou moins bon mouillage de l'adsorbat sur le substrat. Ce mouillage dépendra à la fois des potentiels chimiques des espèces en présence et de leur tension superficielle. On définit l'énergie d'étalement de la n ème couche par W_n qui prend en compte ces deux facteurs. La figure 1.15 montre ces trois modes de croissance qui sont :

- a) le mode Frank-Van der Merwe qui correspond à un mouillage complet et qui est un mode de croissance « couche par couche ». Pour que ce mode se réalise il faut que tous les W_n soient négatifs et que W_{n+1} soit toujours inférieur à W_n . Une condition équivalente est que $\Delta\mu$ soit négatif quel que soit le nombre d'atomes déposés. On peut citer l'exemple de Co/Cu (100) et de Au/Pt (001) ;
- b) le mode Stranski-Krastanov qui correspond à un mouillage moins bon pour lequel une ou deux couches se déposent de manière homogène sur le substrat alors que les suivantes forment des îlots. Tous les W_n sont négatifs mais à un moment W_{n+1} devient plus grand que W_n ($\Delta\mu$ augmente). C'est le mode de croissance de Co/Cr (110) et de Ag/Si (111) ;
- c) le mode Volmer-Weber où la formation d'îlots commence dès le dépôt des premiers atomes. Lorsque les tensions superficielles du substrat et de l'adsorbat sont très différentes, on aura un mode Volmer-Weber. Ce sera le cas quand, par exemple, on dépose un métal sur une céramique ou un polymère. En revanche, si les tensions superficielles sont du même ordre, il sera difficile de prévoir le mode de croissance, les différences d'énergie entre le mode Frank-Van der Merwe et le mode Stranski-Krastanov étant très faibles et les conditions d'équilibre rarement atteintes.

On connaît évidemment des modes de croissance hors d'équilibre : le mode de croissance par **couches simultanées** où la n ème couche commence à croître avant la complétion de la couche $(n - 1)$, les modes de croissance avec interdiffusion de l'adsorbat et du substrat ou avec formation d'alliages d'interface,

(17) Darque-Ceretti E., L'Adhésion : les concepts et les causes, *Rev. Metall. Cah. Inf. Tech.* (1997) 617-633.

ordonnés ou non. Ces modes de croissance sont très fréquents puisqu'on est rarement à l'équilibre thermodynamique lorsqu'on fait un dépôt.

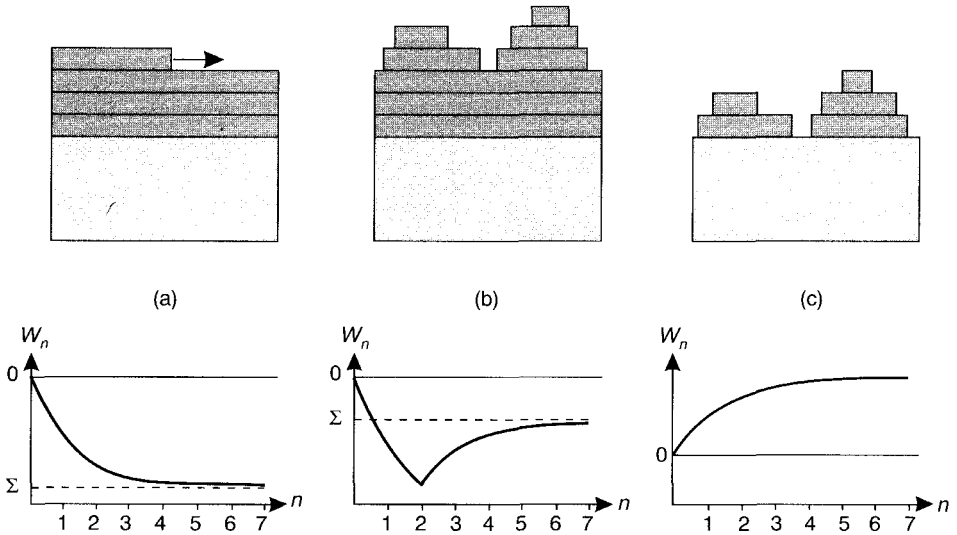


Fig. 1.15. Les trois modes de croissance à l'équilibre avec les évolutions des énergies d'étalement au cours de la croissance : (a) Frank-Van der Merwe, (b) Stranski-Knastanov, (c) Volmer-Weber.

Il existe plusieurs approches pour prédire le mode de croissance d'un métal A sur un métal B : des approches macroscopiques fondées sur la thermodynamique et des théories microscopiques basées sur des calculs de structure électronique des solides.

3.2.1. Approches macroscopiques

Une première approche peut être donnée en considérant des interactions de paire entre proches voisins dans le plan de la couche déposée (v_{AA}) et entre adsorbat (A) et substrat (B) (u_{AB}). Lorsque le potentiel attractif du substrat est fort ($|u_{AB}| > |v_{AA}|$), la première couche croît selon le mode couche par couche. Si, de plus, l'interaction substrat-adsorbat est à longue portée et l'interaction de paire à courte portée, ce mode de croissance se poursuit pour les couches successives de A sur B.

On a alors :

$$u_1 < u_2 < u_3 \dots < u_p \dots < 0 \text{ et } v_1 < 0, v_n = 0 \text{ pour } n \geq 2$$

Le mouillage du substrat par l'adsorbat est alors total. Mais cette description est beaucoup trop simpliste et on doit prendre en compte les contraintes qui

apparaissent à l'interface quand on dépose A sur B puisque les paramètres cristallins et, par conséquent, les coefficients des tenseurs de contraintes sont différents d'un métal à l'autre. Ceci ajoute un terme supplémentaire à l'énergie d'interface. On peut alors écrire l'énergie E du système A-B comme :

$$E = N_B E_B + N_A E_A + N(\gamma_A + \gamma_{AB}) \quad (1.18)$$

où les N représentent les nombres d'atomes de A et B par unité d'aire, γ_A et γ_{AB} les énergies de surface et d'interface. Si S est l'énergie d'étalement par unité d'aire du substrat, on aura :

$$E = N_B E_B + N_A E_A + N(\gamma_B + S) \quad (1.19)$$

avec $S = \gamma_A + \gamma_{AB} - \gamma_B$ où γ_A , γ_{AB} et γ_B sont respectivement la tension superficielle de la couche déposée, la tension interfaciale entre le substrat et la couche (qui prend en compte les contraintes d'interface) et la tension superficielle du substrat.

Si S est positif la croissance sera du type Volmer-Weber et s'il est négatif elle sera du type Frank-Van der Merwe. On voit que le mode de croissance Stranski-Krastanov n'est pas prédictible dans ce schéma.

Une deuxième approche, phénoménologique, est due à Bauer et Van der Merwe⁽¹⁸⁾. Elle part du modèle décrit précédemment et suppose pour les métaux que l'énergie d'interface est négligeable devant les tensions superficielles de l'adsorbat et du substrat. Deux paramètres sont alors pris en compte, le rapport r_{AB} des distances des plus proches voisins dans l'adsorbat (A) et le substrat (B) et un terme Γ_{AB} traduisant la différence des tensions de surface entre A et B :

$$\Gamma_{AB} = 2 \left[(\gamma_A - \gamma_B) / (\gamma_A + \gamma_B) \right] \quad (1.20)$$

La confrontation de ces données avec les observations expérimentales permet de prévoir un mouillage si $\Gamma_{AB} < 0,5$ avec $r_{AB} < 1$ ou $r_{AB} > 1,15$. Appliquons ce critère au système cobalt-platine pour la face (001). On a : $r_{CoPt} = 2,51/2,77$ soit $r_{CoPt} < 1$ avec $\gamma_{Co} = 2,709$ et $\gamma_{Pt} = 2,691$ (J.m⁻²), ce qui donne : $\Gamma_{CoPt} = 0,007 < 0,5$. On voit que le cobalt peut mouiller le platine et inversement le platine mouiller le cobalt. Des croissances Frank-Van der Merwe sont attendues et la réalisation de multicouches Co-Pt, importantes pour leurs propriétés d'anisotropie magnétique perpendiculaire, sera envisageable.

Dans ces approches macroscopiques, les différences d'élasticité entre le substrat et l'adsorbat sont certes prises en compte mais de façon implicite. Pourtant l'élasticité joue un rôle majeur dans la croissance des couches ultra-minces.

Quand on a une croissance en îlots, selon le mode de Volmer-Weber, si l'élasticité est négligeable, la croissance se poursuit de façon homothétique. On conserve la forme extérieure de l'îlot pendant toute la croissance. Un bel exemple peut être trouvé dans le cas de la croissance du plomb sur le graphite⁽⁵⁾. Au moment de la coalescence des îlots, on observe un processus du type « mûrissement d'Ostwald » : les gros cristaux absorbent les plus petits puisque le potentiel chimique des gros cristaux est inférieur à celui des petits.

(18) Bauer E. et Van der Merwe, Structure and growth of crystalline superlattices : from monolayer to superlattice, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3657-3671.

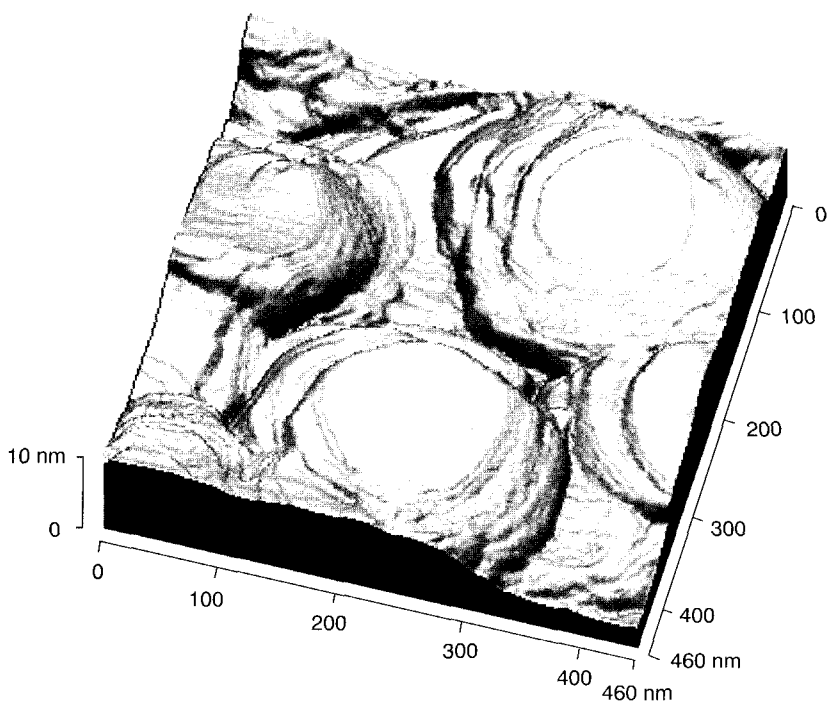


Fig. 1.16. Îlots d'or obtenus par épitaxie sur du mica avec recuit à la flamme, croissance selon le mode Stranski-Krastanov ; observation par STM (document IPCMS-GSI, J.L. Bubendorff).

Si l'élasticité ne peut plus être négligée, on prévoit des modifications de morphologie : les îlots croissent en hauteur pour former des « tours » et le mûrissement d'Ostwald n'est plus possible. On obtiendra ainsi des nanostructures auto-organisées. Pour un même adsorbé, plus le substrat sera dur, plus les îlots seront élevés. L'élasticité apparaît ainsi comme un des moteurs de l'auto-organisation d'îlots. Piloter la dureté du substrat devrait permettre d'agir sur la taille des nanostructures organisées.

Si, en revanche, la croissance se fait couche par couche, selon le mode Frank-Van der Merwe et que seules les variations de potentiels chimiques interviennent, on peut en principe superposer une infinité de couches. Par contre, si l'on introduit les différences d'élasticité, on constate qu'à l'équilibre l'épaisseur de la couche adsorbée sera finie.

C'est l'épaisseur critique qui dépendra de la dureté du substrat pour un même adsorbé. Cette épaisseur critique est très faible pour les métaux (1 ou 2 monocouches), un peu plus grande pour les semi-conducteurs (5 à 10 monocouches). Agir sur la dureté du substrat devrait permettre d'augmenter l'épaisseur critique.

3.2.2. Approche microscopique

Cette approche développée par Gautier et Stoeffler⁽¹⁹⁾ pour les métaux de transition prend en compte la structure de bande *d* traitée en **liaisons fortes** (*tight binding method*). On calcule l'énergie d'étalement des atomes sur un substrat sachant que la limite macroscopique est l'énergie de surface et les énergies d'interface. L'avantage de cette méthode est qu'on peut calculer les gains ou les pertes d'énergie du système plan par plan et qu'on peut introduire d'autres paramètres que la tension superficielle et le potentiel chimique comme, par exemple, les énergies magnétiques.

Dans le cas de Co/Pt (001) la valeur de l'énergie d'interface pour la première couche de cobalt déposée est de $-0,68$ eV par aire d'atome de substrat, soit $-1,42$ J.m⁻². En considérant les tensions superficielles du cobalt et du platine, on trouve que le gain d'énergie d'étalement est de l'ordre de $-1,4$ J.m⁻², ce qui traduit la possibilité d'un mouillage parfait de la première couche de cobalt.

On trouvera des compléments à cette brève introduction aux calculs fondés sur la structure électronique des solides dans l'ouvrage de Gerl et Issi⁽²⁰⁾.

3.3. Mouillabilité pratique

Dans le cas de l'interface solide-liquide, on définit le coefficient de mouillabilité par :

$$K_W = \cos \theta \quad (1.21)$$

- mouillabilité parfaite : $K_W = 1$,
- absence de mouillabilité : $K_W = -1$.

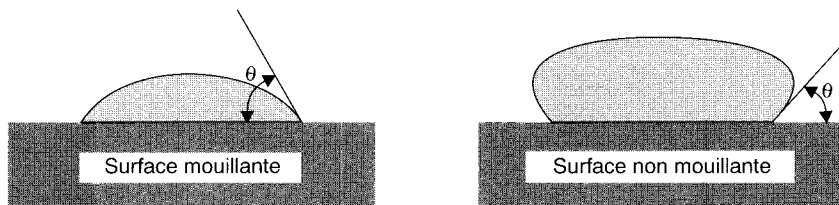


Fig. 1.17. Surface « mouillante » et surface « non mouillante ».

(19) Gautier F. et Stoeffler D., Electronic structure, magnetism and growth of ultrathin films of transition metals, *Surf. Sci.* **249** (1991) 265-280.

(20) Gerl M. et Issi J.P., *Traité des matériaux*, Tome 8, Propriétés physiques des matériaux (Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, 1997).

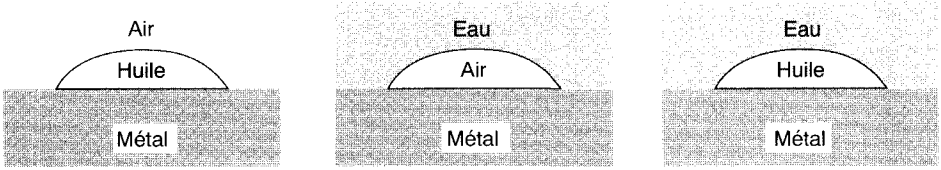


Fig. 1.18. Quelques cas typiques.

La formule (1.11) impose que :

$$-1 \leq \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} \leq 1 \quad (1.22)$$

si cette inégalité n'est pas vérifiée on ne peut plus parler d'angle de mouillage ; il faut considérer trois cas :

1^{er} cas

$$\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} < -1$$

$$\gamma_S < \gamma_{SL} - \gamma_L$$

- le liquide se rassemble en gouttes et ne mouille pas le solide : exemple mercure/verre.

2^e cas

- l'inégalité est vérifiée, on peut mesurer un angle θ ; exemple eau/graphite $\theta = 85,7^\circ$ (substances hydrophobes).

3^e cas

$$\frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L} > 1 \quad \gamma_S > \gamma_{SL} + \gamma_L$$

- il n'y a plus d'équilibre, le liquide s'étale sur le solide sous forme d'un film : **le liquide mouille**.
 - Si le liquide est de l'eau, on dit que le solide est **hydrophile**.
 - Si le liquide est organique, on dit que le solide est **oliophile**.

Comme, en général, on ne maîtrise ni γ_S ni γ_{SL} , il faut diminuer γ_L à l'aide de tensioactifs lorsqu'on recherche le mouillage.

Lorsque l'état d'une surface est modifié, par exemple par oxydation, on a un abaissement de γ_S mais corrélativement la topographie peut être également modifiée (libération de produits solubles, libération de charges contenues dans

les peintures). Si elle devient microporeuse ou se recouvre de poussières, il y a augmentation du produit γA et un liquide qui ne la mouillait pas avant devient alors mouillant pour compenser cette augmentation.

Exemples :

- une couche de rouille se recouvre d'un film d'eau,
- l'eau forme des gouttes sur la peinture d'une voiture neuve et s'étale lorsque cette peinture est oxydée.

Topographie et mécanique des surfaces

*« Le concret, c'est de l'abstrait
rendu familier par l'usage. »*

Paul Langevin

1. Topographie des surfaces

1.1. Importance de la topographie des surfaces

Lorsque le Français Alphonse Bertillon (1853-1914) découvre que les empreintes digitales permettent d'identifier chaque être humain, il ouvre alors un chapitre fondamental de l'analyse topographique des surfaces. Avec le développement des moyens d'analyse et l'apport de l'informatique, les techniques se sont constamment améliorées. Actuellement, l'industrie des cosmétiques s'intéresse toujours à la rugosité de la peau, non pour les empreintes mais afin de démontrer l'efficacité de produits tels que les crèmes antirides...

Lorsque les ingénieurs construisent une route ils font appel à des moyens de nivellement sophistiqués pour que le profil prévu soit respecté. La route observée depuis une colline offre l'image d'un ruban parfaitement régulier. Y circuler en voiture révèle une perfection toute relative. Plus nous regardons de près, plus la surface nous semble grossière. Ainsi peuvent être définis des ordres de défauts qui sont, en allant du plus grand vers le plus petit :

- l'**uni** : défauts de nivellement, déformations de dimensions horizontales comprises entre 0,5 et 50 m,
- la **mégatexture** : inégalités et dégradation du revêtement, dimensions horizontales comprises entre 50 et 500 mm,
- la **macrotexture** : inégalités au niveau de la répartition des granulats, dimensions horizontales entre 0,5 et 50 mm,
- la **microtexture** : inégalités au niveau de la surface des granulats, dimensions horizontales inférieures au mm.

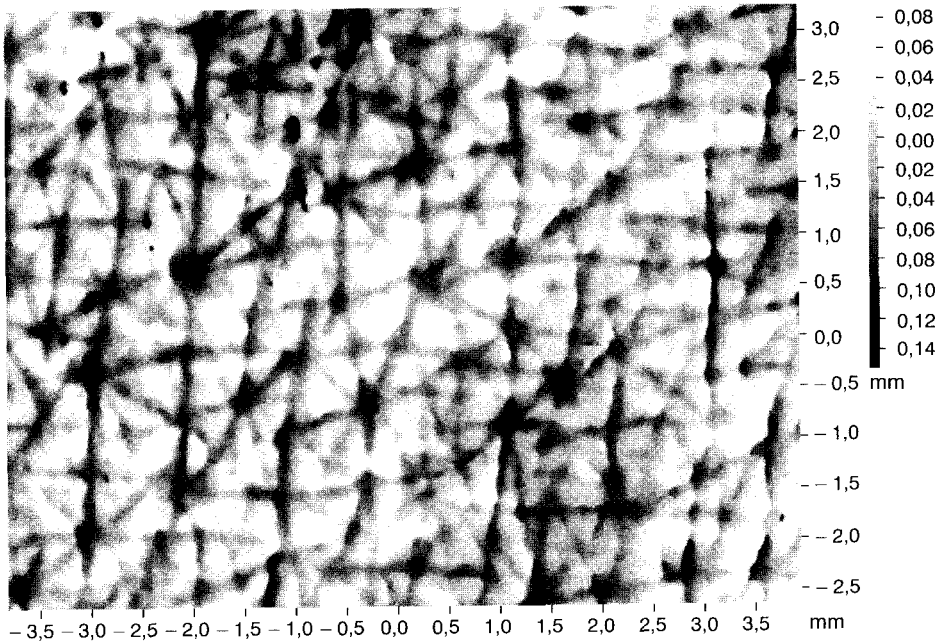


Fig. 2.1. Rugosité de la peau humaine, analyse du relief en codes de gris (voir Fig. 5.14, document OMECA-INSTRUMAT).

Tous ces défauts interviennent dans la tenue de route des véhicules, favorablement ou défavorablement : les défauts d'uni peuvent amener un délestage des roues et une mauvaise tenue de route tandis que les défauts de mégatexture sont source de bruit et de vibrations. Si la macro et la microtexture interviennent dans la résistance au roulement, elles ont aussi un rôle prépondérant dans l'évacuation de l'eau sur les chaussées par temps de pluie et sur l'adhérence. On comprend qu'il est nécessaire de caractériser tous ces paramètres et pas seulement l'uni. L'uni se mesure à partir des réactions d'une remorque instrumentée placée derrière un véhicule ; des procédés optiques permettent de déterminer la macro et la microtexture comme le montre la figure 2.2.

1.2. Topographie aléatoire et topographie déterministe

Les surfaces peuvent être classées en **surfaces aléatoires** ou **stochastiques** et en **surfaces déterministes**. Une surface réalisée par un outil non guidé est généralement une surface stochastique alors qu'une surface usinée avec un outil guidé est une surface déterministe. Ce résultat ne dépend pas uniquement du guidage de l'outil mais aussi du comportement du matériau (en usinant une céramique, dure et fragile, avec une fraise, on a peu de chances d'obtenir une surface déterministe...).

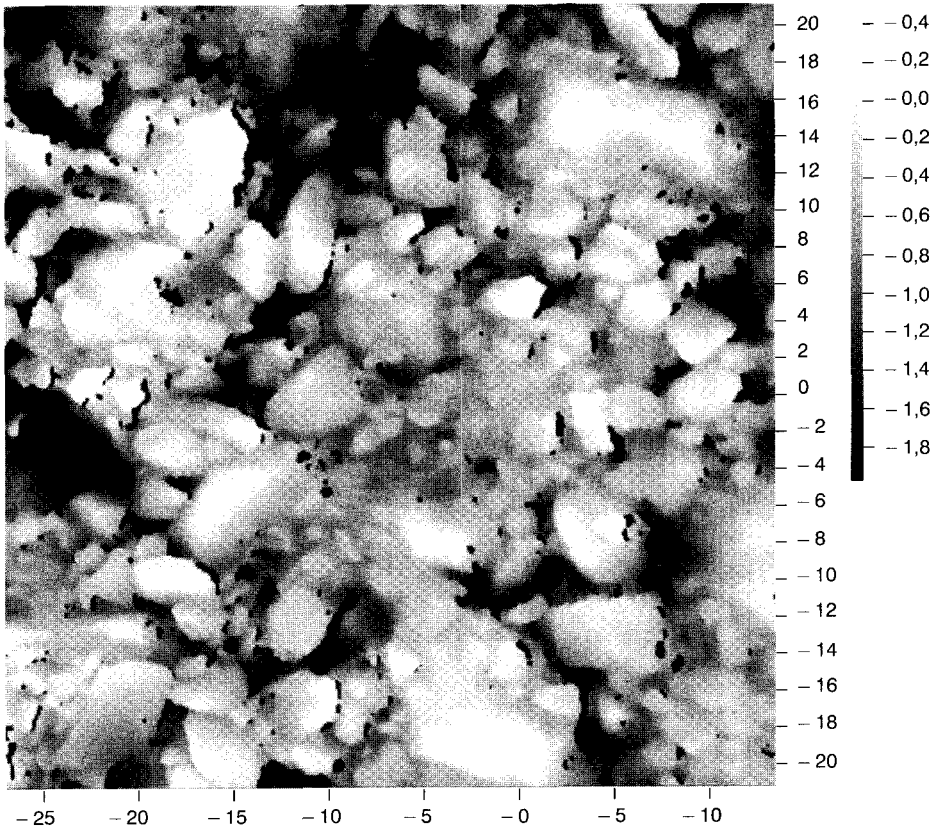


Fig. 2.2. Macro et microtexture d'une route, analyse du relief en codes de gris (voir Fig. 5.14, document OMECA-INSTRUMAT).

Que nos voitures soient mal aimées ne nous laissent pas moins sensibles, en majorité, à l'aspect de leur carrosserie et, plus particulièrement, à la finition de la peinture. Ce résultat est très dépendant de la rugosité des tôles d'acier utilisées. Dans la sidérurgie, les tôles minces sont obtenues par laminage à froid suivi d'un recuit de recristallisation. La dernière étape consiste à effectuer un laminage avec une très faible réduction afin de supprimer la plasticité localisée ; on profite de cette opération de « skin-pass » pour imprimer à la tôle la rugosité des cylindres de laminage. Cette rugosité peut être obtenue par grenailage des cylindres (surface aléatoire – Fig. 2.3) ou par des tirs avec un laser de puissance provoquant une succession de cratères alignés (surface déterministe – Fig. 2.4) en raison du pilotage du laser par un dispositif mécanique*.

* Par abus de langage on parle de « grenailage laser » ; à ne pas confondre avec le « grenailage photonique » décrit dans la section 3.2 du chapitre 6.

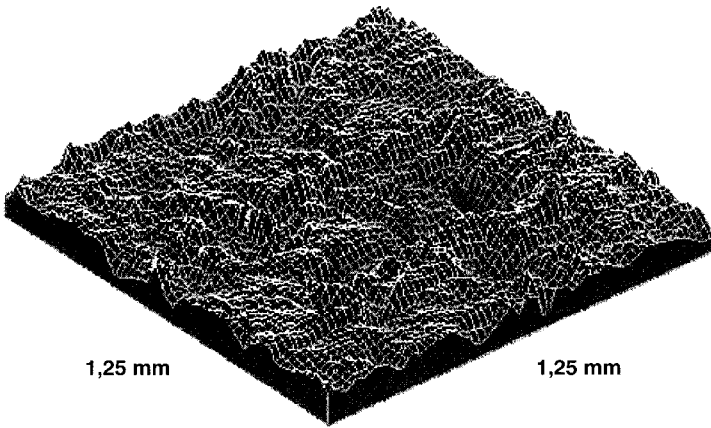


Fig. 2.3. Représentation isométrique d'une surface stochastique : cylindre de laminoir grenailé (document SOLLAC-LEDEPP). Méthode d'analyse : voir chapitre 5, section 2.1.

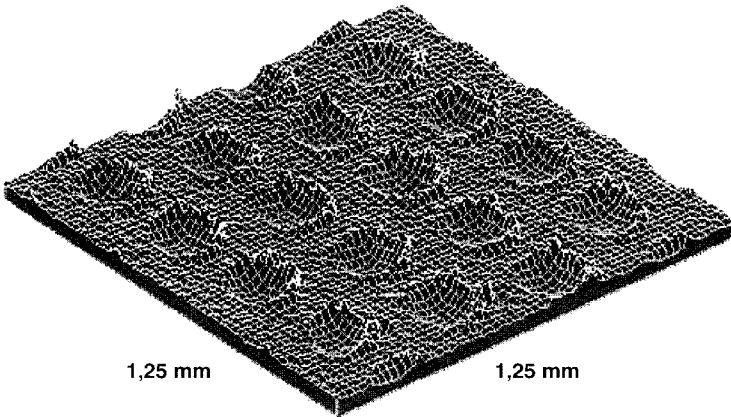


Fig. 2.4. Représentation isométrique d'une surface déterministe : cylindre de laminoir « grenailé laser » (document SOLLAC-LEDEPP). Méthode d'analyse : voir chapitre 5, section 2.1.

La rugosité de la route (Fig. 2.2) est une surface *a priori* stochastique (sauf si le procédé de mise en œuvre a provoqué des ségrégations et des alignements des granulats...); la peau (Fig. 2.1) se rapproche d'une surface déterministe car la croissance biologique est auto-organisée.

1.3. Perception et échelle de mesure

Quittons la route et examinons la « géométrie » d'une surface « usinée » : on observe des écarts par rapport au profil théorique (celui figurant sur les plans) ; ces écarts, ou défauts géométriques, font l'objet d'une classification, fonction de leur nature et de leur ampleur :

- *défauts du premier ordre*
Il s'agit de **déformations d'ensemble** (écarts de parallélisme, de circularité, de rectitude, de planéité, de sphéricité...) dues à un mauvais état et/ou à une mauvaise utilisation des machines (manque de rigidité de la machine et/ou de la pièce, mauvaise fixation, usure des outils, usure des machines, mauvais montages...);
- *défauts du second ordre ou « ondulations de surface »*
Ce sont des défauts générés par le procédé d'usinage (avance cyclique des fraises, facettes sur pièces rectifiées) ou par la machine et/ou l'outil de coupe (vibrations basse fréquence). Ces défauts se manifestent sous forme d'**ondulations** dont le pas se situe entre 0,5 et 2,5 mm ;
- *défauts du troisième ordre*
Ce sont des **stries** et des **sillons** plus ou moins **périodiques** (de pas inférieur à 0,5 mm) ; ces défauts correspondent à l'avance des outils de coupe et/ou aux vibrations haute fréquence de la machine et de l'outil ;

Les défauts du second ordre sont visibles à l'œil nu, ceux du troisième ordre sont sensibles à l'ongle.

- *défauts du quatrième ordre*
Ce sont des défauts dus à l'hétérogénéité de la matière, à des accidents divers, à des défauts de coupe ; ils se manifestent par des arrachements, des fentes, des marques diverses non périodiques.

En descendant de plus en plus dans l'échelle de mesure, on peut définir des défauts du cinquième ordre, au niveau des grains du métal, et des défauts du sixième ordre correspondant à l'arrangement de la structure cristalline (voir Chap. 1, Sect. 2.2).

La figure 2.5 montre les quatre premiers ordres de la classification des défauts topographiques.

Pour mesurer la topographie d'une surface (Chap. 5, Sect. 2.1) on dispose de capteurs tactiles ou de capteurs sans contact (interférométrie, microscopie confocale) couvrant toutes les échelles de mesure jusqu'à la résolution atomique (microscope à force atomique – AFM, par exemple). Si on utilise tous ces appareils sur une surface comme celle de la figure 2.5, on obtient des résultats qui semblent dépendre de la sensibilité des capteurs et des limites choisies entre les ordres. Cette description, conduisant à des profils de surfaces liés à l'échelle de mesure est vraisemblablement adaptée à certains procédés d'usinage.

En revanche, on peut trouver des surfaces dont la morphologie est indépendante de l'échelle : ces surfaces sont constituées d'objets **fractals** formés

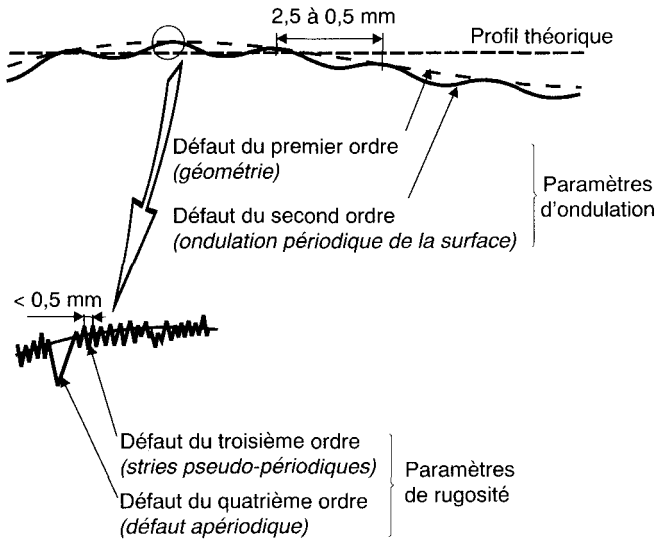


Fig. 2.5. Les quatre premiers ordres de défauts superficiels.

eux-mêmes par des objets semblables plus petits (homothétie interne) ou encore similaires entre eux (affinité interne) et caractérisés par une dimension non entière ou **dimension fractale**.

Ces fractales* sont à la base de développements intéressants pour la modélisation de la rugosité 3D et la modélisation des contacts entre surfaces. Quelques bases de la théorie des fractales sont données en Annexe A.

1.4. Les paramètres des surfaces

Le problème essentiel est de définir des critères permettant de caractériser les surfaces à partir de la mesure et de l'analyse des profils. Ces critères devraient :

- permettre de caractériser la topographie des surfaces, indépendamment du procédé de mesure, et d'expliquer certaines de leurs propriétés fonctionnelles ;
- conduire à la définition de paramètres significatifs permettant de contrôler la préparation des surfaces et l'obtention des propriétés fonctionnelles visées.

* Le terme créé par B. Mandelbrot s'appuie sur le latin *fractus* qui signifie irrégulier ou brisé. Le nom est féminin : *fractale(s)*. On peut utiliser l'adjectif *fractal* (pluriel *fractals*) : un objet fractal.

L'intérêt a d'abord porté sur les profils des surfaces, relevés dans une direction à l'aide de capteurs tactiles, et caractérisés dans l'esprit de la figure 2.5 (analyse 2D) ; les défauts du 1^{er} et du 2^e ordres correspondent à l'**ondulation** des surfaces, ceux du 3^e et du 4^e ordres correspondent à la **rugosité**. Selon l'application recherchée on considère les **paramètres du profil total**, les **paramètres d'ondulation** ou les **paramètres de rugosité**. Tous ces éléments sont décrits dans des normes françaises, allemandes, ISO... ainsi que dans des normes établies par les industriels, en particulier les constructeurs d'automobiles (normes CNOMO). Le nombre et l'évolution de ces normes, les positions divergentes de certaines catégories d'utilisateurs montrent que l'universalité n'est pas réalisée ; ceci résulte généralement de la mauvaise prise en compte, par les paramètres conventionnels, de la superposition des phénomènes d'échelles différentes.

On peut également s'intéresser au traitement statistique de la surface : distribution statistique des altitudes, autocorrélation pour trouver des périodicités moins évidentes que dans le cas de la figure 2.4 ou procéder à une analyse spectrale par transformée de Fourier...

Dans la grande majorité des cas, le profil dépend de la direction de la mesure, plus particulièrement de l'orientation de celle-ci par rapport aux stries d'usinage.

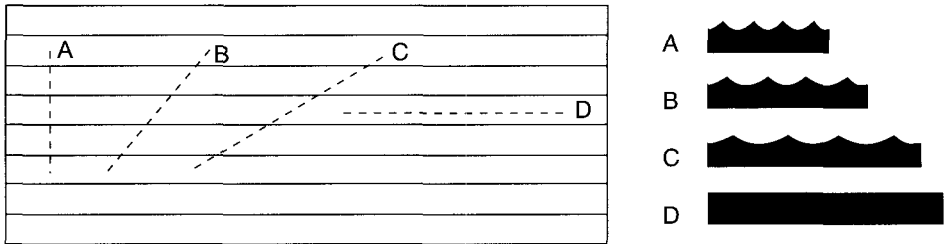


Fig. 2.6. Le profil dépend généralement de la direction de sa mesure.

La détermination d'un tel profil (rugosité 2D) n'a de sens que si on connaît les directions significatives, c'est-à-dire l'orientation de la **texture de la surface**. Si, pour des surfaces usinées à l'aide d'outils de coupe, il est souvent assez facile de prévoir la direction de mesure il faut, lorsque les surfaces deviennent plus complexes, en étudier la texture à partir de mesures et d'outils 3D.

Dans ce qui suit nous donnerons quelques éléments de base sur la profilométrie 2D et sur le passage à la topographie 3D.

1.5. Profilométrie 2D

1.5.1. Paramètres classiques

Pour définir un profil, il faut déterminer ses composantes de **rugosité** (*roughness*), d'**ondulation** (*waviness*) et de forme. Expérimentalement, on relève un profil total que l'on redresse car la surface analysée est rarement horizontale. Ce redressement peut être obtenu par soustraction de la droite des moindres carrés ou par filtrage passe-haut⁽¹⁾. On obtient alors le profil total à partir duquel on sépare rugosité et ondulation par filtrage. Les filtres, de rugosité ou d'ondulation, sont caractérisés par leur longueur d'onde de **coupure** (*cut-off*). La longueur de base, l , mesurée suivant la direction générale du profil, est numériquement égale à la longueur d'onde du filtre choisi pour les profils de rugosité et d'ondulation (par exemple 0,8 mm). La longueur d'évaluation, L , sert à évaluer le profil brut ; elle peut contenir une ou plusieurs longueurs de base.

On désigne par P le profil brut, R la rugosité et W l'ondulation.

La ligne moyenne est obtenue par le calcul de la droite de régression dans le cas du profil brut ou par filtrage pour les profils d'ondulation et de rugosité. La ligne moyenne n'est pas la seule ligne de référence, on peut utiliser la ligne enveloppe inférieure (LEI) ou la ligne enveloppe supérieure (LES) ; cette dernière a le plus de sens physique.

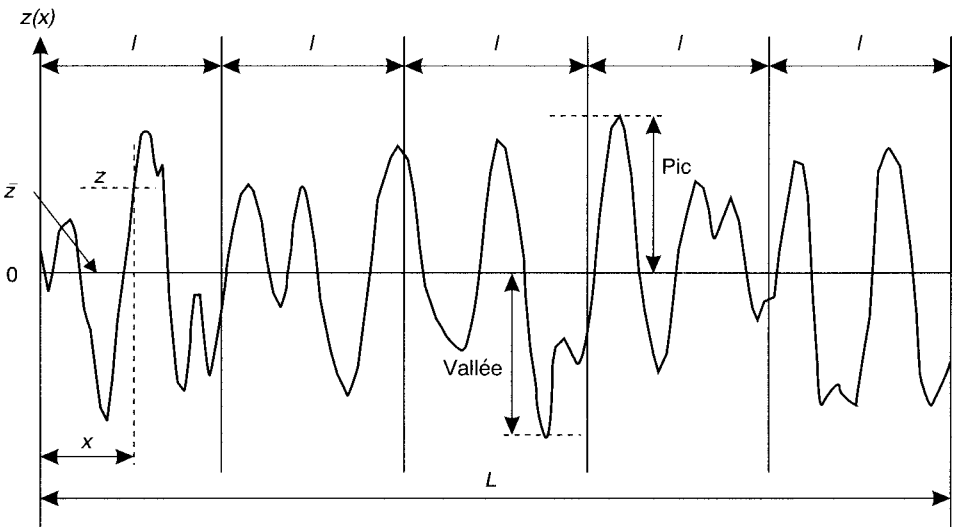


Fig. 2.7. Longueur d'évaluation, L , d'un profil comportant 5 longueurs de base (*cut-off*) ; définition, dans cet exemple, des pics et vallées par rapport à la ligne moyenne.

(1) Wehbi D., Quiniou J.F. et Roques-Carmes C., Rôle de la rugosité des surfaces en science des matériaux, *Trait. Therm.* **222** (1988) 63-73.

Les normes définissent trois familles de paramètres :

- les paramètres d'amplitude qui caractérisent les irrégularités dans la direction verticale du profil,
- les paramètres d'espacement qui caractérisent les irrégularités dans la direction horizontale du profil,
- les paramètres hybrides qui combinent les deux.

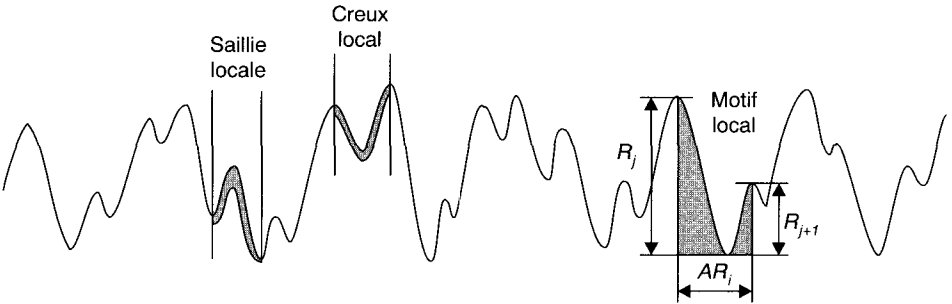


Fig. 2.8. Définition d'une saillie locale, d'un creux local et d'un motif local.

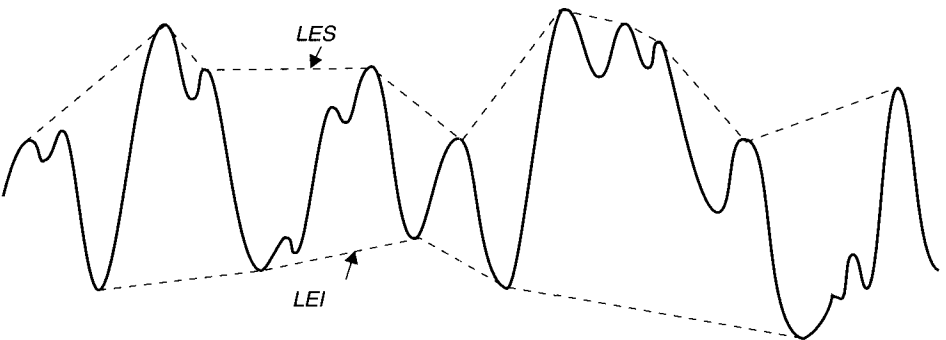


Fig. 2.9. Lignes enveloppes supérieure et inférieure.

Les principaux paramètres d'amplitude sont :

- **l'écart arithmétique moyen :**

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \tag{2.1}$$

Le terme R_a provient de *roughness average* ; au Royaume-Uni on parle souvent de CLA (*center line average*) et aux USA de AA (*arithmetic average*).

- **l'écart quadratique moyen :**

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L z^2(x) dx} \quad (2.2)$$

R_q est souvent appelé RMS (*root mean square*).

À ces paramètres de rugosité correspondent ceux d'ondulation W_a et W_q . On peut également définir R_t (W_t pour l'ondulation), écart entre le pic le plus haut et le creux le plus bas.

Les principaux paramètres d'espace sont :

- **l'espace moyen entre pics du profil** (Fig. 2.10) :

$$R_{Sm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} S_i \quad (2.3)$$

- **le nombre des points hauts**, HSC (*high spot count*), qui dépassent une ligne parallèle à la ligne moyenne (Fig. 2.11, en haut) ou compter les pics qui dépassent de part et d'autre d'une bande centrée sur la ligne moyenne (Fig. 2.11, en bas) ; ce **comptage de pics**, P_c , s'exprime en pics.cm^{-1} .

On attribue tous les dépassements d'un côté de la bande au même pic tant qu'on n'a pas observé un dépassement de l'autre côté ; ce qui explique le mode de comptage de la figure 2.11.

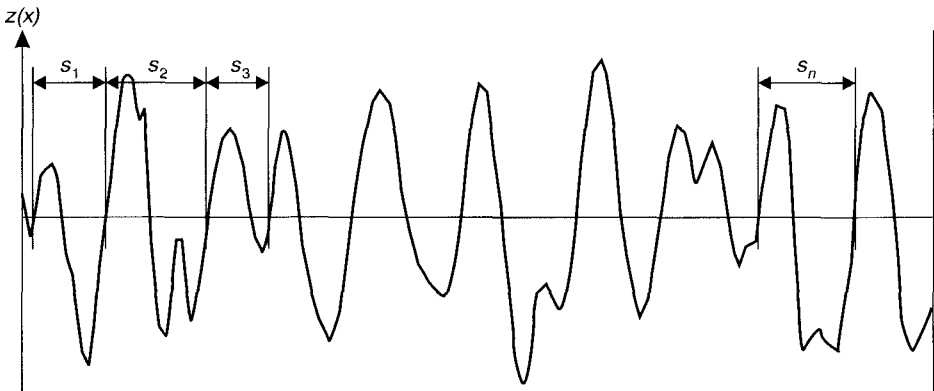


Fig. 2.10. Espace entre pics.

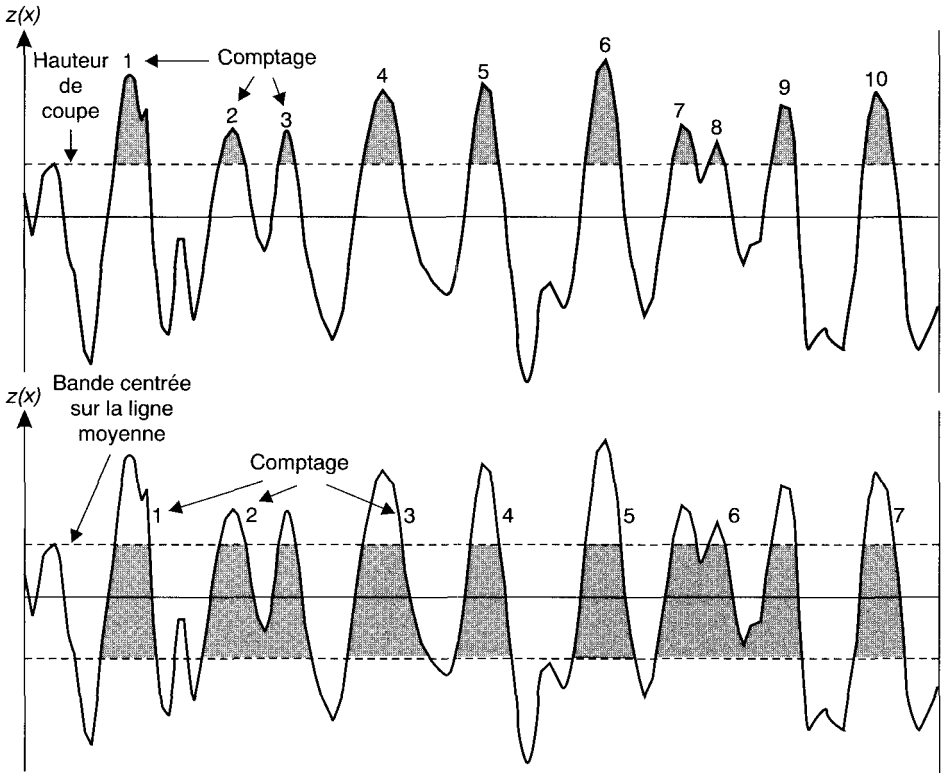


Fig. 2.11. En haut : définition de HSC, en bas : définition de \$P_C\$.

Les principaux paramètres hybrides sont :

- la valeur efficace de la **pente du profil** :

$$R\Delta_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L (\theta(x) - \bar{\theta})^2 dx}$$

avec :

$$\bar{\theta} = \frac{1}{L} \int_0^L \theta(x) dx \tag{2.4}$$

\$\theta\$ est la pente du profil en tout point (Fig. 2.12).

- le **taux de portance**, \$t_p\$ (%) (*bearing ratio*), qui représente le pourcentage de surface portante d'un profil coupé à la profondeur \$P\$, à partir du pic le plus

haut (Fig. 2.13, à gauche) ; en représentant t_p en fonction de P on obtient la **courbe du taux de portance** ou courbe d'Abbott-Firestone (Fig. 2.13, à droite).

$$t_p(\%) = \frac{100}{L} \sum_{i=1}^{i=n} b_i \quad (2.5)$$

Cette courbe est très importante car elle donne la **portance de la surface** en fonction de l'usure.

- la norme DIN 4776 qui introduit d'autres paramètres, essentiellement adaptés aux moteurs thermiques (usure des cylindres) ; on trace une courbe de taux de portance avec un filtrage particulier du profil (Fig. 2.14).

Cette dernière courbe permet de caractériser la partie de la surface qui s'use pendant la phase de rodage (R_{pk}) et la profondeur réduite des creux qui sert de réserve d'huile (R_{vk}) ; de la forme de la partie centrale de la courbe (R_k , ou noyau de rugosité) dépend la durée de vie du moteur.

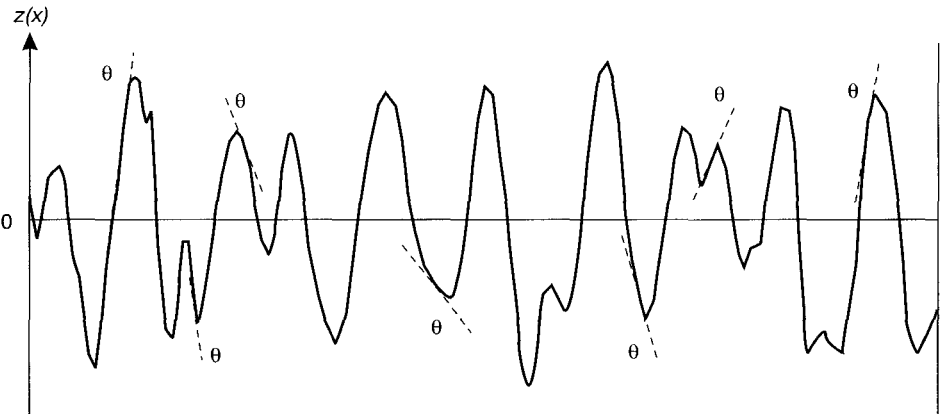


Fig. 2.12. Pente d'un profil.

La norme ISO 12085 officialise la méthode dite des motifs qui traduit une évolution basée sur la fonction des surfaces et sur l'évolution technique des appareils. La méthode des motifs utilise quatre conditions pour reconnaître les motifs significatifs du profil et élimine les petits pics non significatifs sans aucun filtrage ni aucune distorsion du profil mesuré.

Au niveau de l'atelier, le paramètre R_a est toujours très utilisé car il permet de classer très rapidement diverses surfaces, par exemple en fonction du procédé d'usinage.

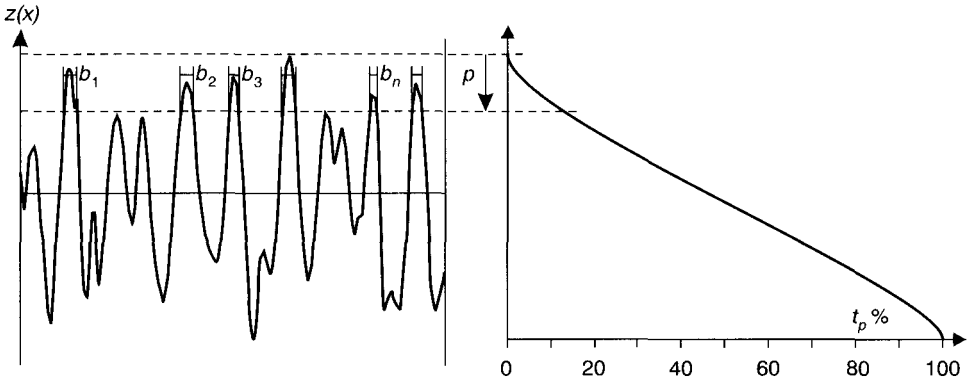


Fig. 2.13. Taux de portance à la profondeur P et courbe d'Abbott-Firestone.

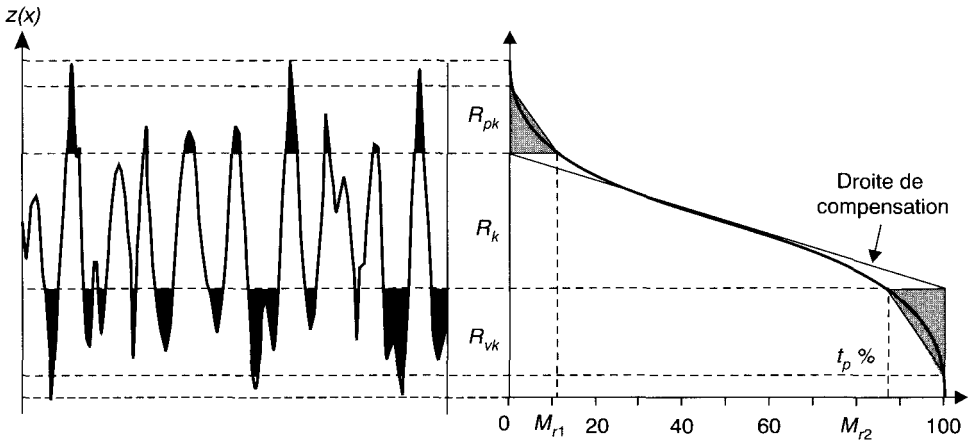


Fig. 2.14. Paramètres selon DIN 4776.

Tableau 2.I. Quelques valeurs de R_a .

Procédé d'usinage	R_a (μm)
Rabotage	25 à 3,2
Fraisage	12,5 à 0,8
Tournage	12,5 à 0,8
Rectification	1,8 à 0,05
Rodage	0,4 à 0,025
Polissage	0,4 à 0,010

On retiendra que R_a n'est pas suffisant pour classer les surfaces en fonction de leur « portance » : une surface aux aspérités aiguës et une surface aux aspérités arrondies peuvent avoir la même valeur de R_a .

On trouvera des détails sur tous les paramètres de rugosité dans les normes^{(2) à (7)} ; toutefois, la nécessité d'adapter les normes à l'évolution des techniques montre leurs limites actuelles et l'intérêt de trouver d'autres paramètres, plus « universels ».

1.5.2. Les autres paramètres

Distribution statistique des amplitudes

On s'intéresse à la distribution des amplitudes en fonction de l'altitude de rugosité $z(x)$; on peut trier les données sous forme de classes de hauteur comprises entre z et $z + dz$. À chaque classe on associe la densité de probabilité, $p(z)$, de trouver un point ayant une altitude appartenant à cette classe :

$$\int_{z_{\min}}^{z_{\max}} p(z) dz = 1 \quad (2.6)$$

La fonction de répartition de la distribution, notée $P(z)$, est la probabilité pour qu'un point du profil soit situé au-dessus d'une hauteur donnée :

$$P(z) = \int_{z_{\min}}^z p(z) dz \quad (2.7)$$

La figure 2.15 montre l'allure de $p(z)$ et sa relation avec la courbe d'Abbott-Firestone.

Moments d'une distribution

La distribution des amplitudes peut se rapprocher d'une loi gaussienne et il peut être intéressant de définir des critères permettant de caractériser les écarts d'une distribution donnée par rapport à la gaussienne idéale. Soit \bar{z} la valeur moyenne de l'altitude, l'histogramme est compris entre z_{\min} et z_{\max} et on peut définir des moments centrés d'ordre n de $p(z)$:

$$m_n = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} (z - \bar{z})^n p(z) dz \quad (2.8)$$

(2) NF-05-051, *État de surface. Moyens de mesure : échantillons de comparaison visuo-tactile*, AFNOR, 1981, France.

(3) NFE-05-015, *État de surface des produits. Prescriptions : 1 – Généralités – Terminologie – Définitions*, AFNOR, 1984, France.

(4) NFE-05-052, *État de surface des produits : profilomètres d'état de surface à contact*, AFNOR, 1986, France.

(5) DIN-4776, *Mesure de la rugosité superficielle. Paramètres R_k ...*, 1990, RFA.

(6) DIN-4777, *Métrologie de surface : filtre de profil...*, 1990, RFA.

(7) NF-ISO-12085, *État de surface : méthode du profil*, AFNOR, 1996, France.

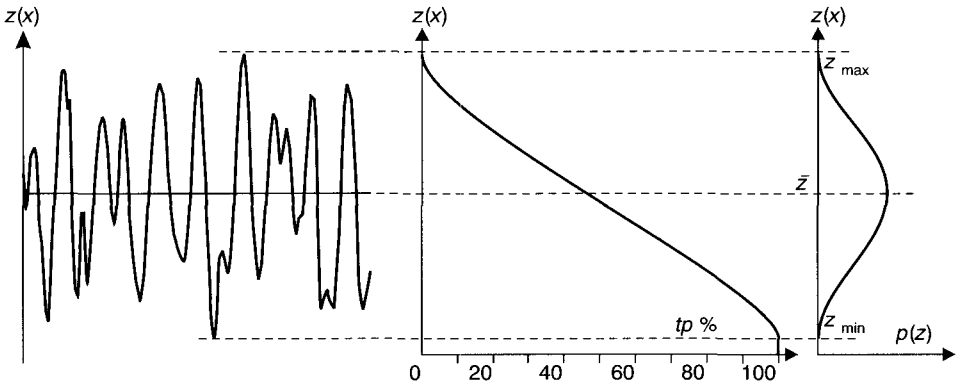


Fig. 2.15. Densité de probabilité $p(z)$ de trouver un point du profil entre z et $z + dz$.

- Moment d'ordre 0

$$m_0 = \sum_{z_{min}}^{z_{max}} p(z) dz = P(z) = 1 \tag{2.9}$$

- Moment d'ordre 1

Le moment d'ordre 1, m_1 , est nul ; si l'on remplace $z - \bar{z}$ par $|z - \bar{z}|$ on obtient R_q .

- Moment d'ordre 2

$$m_2 = \sum_{z_{min}}^{z_{max}} (z - \bar{z})^2 p(z) dz \tag{2.10}$$

m_2 représente la variance v de la population, la racine carrée de la variance correspond à l'écart type :

$$\sigma = \sqrt{v} \tag{2.11}$$

c'est aussi l'écart quadratique moyen R_q [défini par (2.2)].

- Moment d'ordre 3

$$m_3 = \sum_{z_{min}}^{z_{max}} (z - \bar{z})^3 p(z) dz \tag{2.12}$$

on peut normaliser le moment d'ordre 3 par rapport à σ^3 , soit :

$$S_k = \frac{m_3}{\sigma^3} \tag{2.13}$$

S_k est un indicateur caractérisant la **symétrie du profil** (*skewness*).

• Moment d'ordre 4

$$m_4 = \int_{z_{\min}}^{z_{\max}} (z - \bar{z})^4 p(z) dz \quad (2.14)$$

On peut normaliser le moment d'ordre 4 par rapport à σ^4 , soit :

$$E_k = \frac{m_4}{\sigma^4} \quad (2.15)$$

E_k caractérise l'**étalement de la distribution (kurtosis)**.

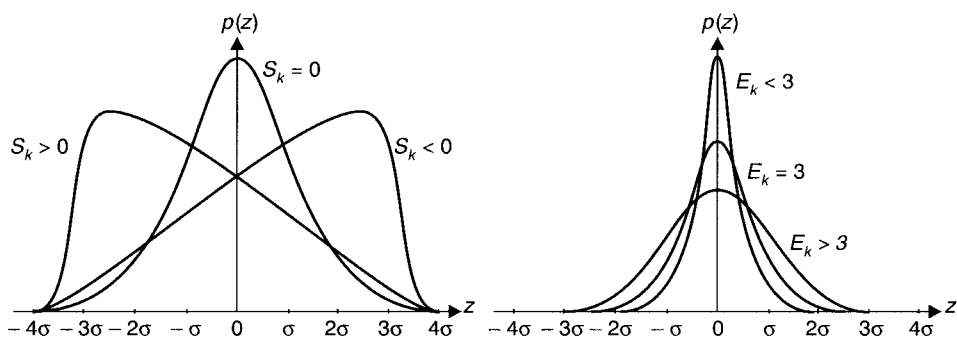


Fig. 2.16. À gauche : représentation de l'indicateur de symétrie S_k ; à droite : représentation de l'indicateur d'étalement E_k .

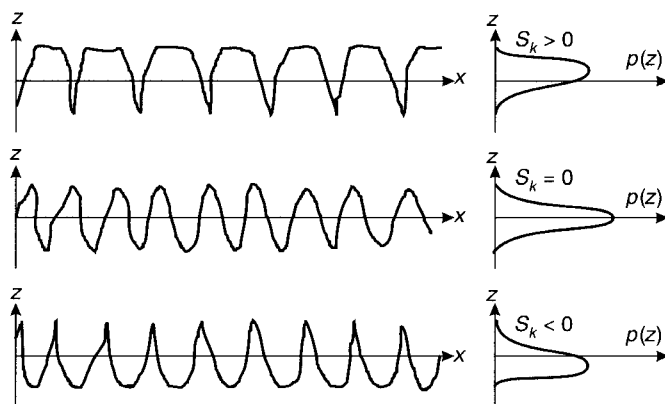


Fig. 2.17. Effet de la valeur de S_k : $S_k = 0$, le profil est symétrique par rapport à la ligne moyenne, $S_k > 0$, le profil comporte plus de pics que de creux, $S_k < 0$, le profil comporte plus de creux que de pics.

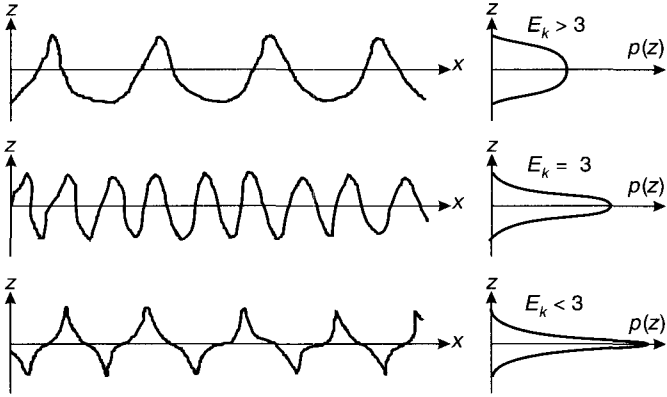


Fig. 2.18. Effet de la valeur de E_k : $E_k > 3$, distribution élargie, $E_k < 3$, distribution resserrée, $E_k = 3$, distribution gaussienne.

Analyse spectrale et autres...

L'approche précédente, basée sur l'analyse des histogrammes d'amplitude, ne permet pas de mettre en évidence des défauts périodiques des surfaces. Il faut introduire des traitements spectraux. L'outil fondamental est la transformée de Fourier $F(s)$ de la fonction $z(x)$:

$$F(s) = \int_{z_{min}}^{z_{max}} z(x) e^{-2i\pi xs} dx \tag{2.16}$$

À partir de cette transformation il est possible d'introduire différents critères ou termes spectraux dont l'allure permet de mettre en évidence certaines propriétés des profils, par exemple une périodicité ; on peut ainsi faire appel à la densité spectrale de puissance de la fonction $z(x)$ (appelée aussi « spectre d'énergie », définie par :

$$G(s) = |F(s)|^2 \tag{2.17}$$

Pour mettre en évidence une périodicité on peut également faire appel à des outils comme, par exemple, la fonction d'autocorrélation qui permet de déterminer le degré de corrélation entre deux points d'un profil distants de τ :

$$R(\tau) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} \int_0^L z(x) z(x + \tau) dx \tag{2.18}$$

On trouvera des exemples de tels outils dans la bibliographie⁽⁸⁾ et leur mode d'emploi dans l'ouvrage de Max⁽⁹⁾.

(8) The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions, Rapport CEE EUR 15178 EN (1993), ISBN 0-7044-1313-2, sous la direction de K.J. Stout.

(9) Max J., *Méthodes et techniques de traitement du signal et applications aux mesures physiques* (Masson, Paris, 1981).

1.6. Vers une topographie 3D

On peut imaginer de généraliser les paramètres 2D en les transformant en paramètres 3D ; ainsi peut-on passer de l'étude d'une distribution $z = f(x)$ à celle de $z = F(x, y)$. Par exemple on peut remplacer une droite de coupe par un plan de coupe et donner une définition 3D de la courbe d'Abbott-Firestone. Une telle démarche est possible même si certains calculs deviennent compliqués⁽¹⁰⁾.

De nombreux travaux^{(11) à (16)} montrent que beaucoup de surfaces peuvent être décrites à l'aide des outils de la géométrie fractale (bandes magnétiques, films minces, dépôts diamant, certains usinages...). Plusieurs auteurs^{(12),(15)} ont montré que de telles surfaces peuvent être décrites par un jeu unique de deux paramètres fractals : la dimension fractale D et le facteur d'échelle G . Ces paramètres permettent des modélisations des surfaces et semblent pouvoir être reliés à certaines propriétés fonctionnelles.

Il est impossible de développer ici ces modèles ni de faire la théorie des objets fractals, dont une ébauche est donnée dans l'Annexe A. Dans les références consacrées à l'analyse fractale des surfaces^{(11) à (16)}, on trouvera une importante bibliographie.

L'évolution de ces méthodes est à suivre de près.

1.7. De la topographie à l'ingénierie des surfaces

Dans l'industrie automobile et dans l'aviation, on a cherché à corrélérer paramètres de rugosité et propriétés fonctionnelles ; dans ce but on a d'abord repéré les paramètres significatifs. Ainsi, par la méthode de reconnaissance de forme, appelée « méthode des motifs » (Sect. 1.5), on détecte les pics et creux significatifs du profil et on calcule la forme de la ligne enveloppe supérieure du profil (on élimine les accidents singuliers du profil) ; on utilise cette ligne enveloppe pour

(10) Dong W.P. et Stout K.J., Two-dimensional fast Fourier transform and power spectrum for surface roughness in three dimensions, *J. Eng. Manufact.* **209** (1995) 381-391.

(11) Gagnepain J.J. et Roques-Carmes C., Fractal approach to two-dimensional and three-dimensional surface roughness, *Wear* **109** (1986) 119-126.

(12) Majumdar A., Brushan B. et Tien C.L., *Role of fractal geometry in tribology*, dans Adv. Info. Storage Syst. (American Society of Mechanical Engineers, 1991), Vol. 1, pp. 231-266.

(13) Hasegawa M., Liu J. et Konishi Y., Characterisation of engineering surfaces by fractal analysis, *Int. J. Jpn Soc. Prec. Eng.* **27** (3) (1993) 192-196.

(14) Lopez J., Hansali G., Zahouani H., Le Bosse J.C. et Mathia T., 3D fractal-based characterisation for engineered surface topography, *Int. J. Mach. Tools Manufact.* **35** (2) (1995) 211-217.

(15) Ganti S. et Brushan B., Generalized fractal analysis and its applications to engineering surfaces, *Wear* **180** (1995) 17-34.

(16) Quiniou J.F., *Description et caractérisation de la topographie des surfaces à l'aide d'outils issus de la géométrie euclidienne et fractale*, Thèse, université de Franche-Comté, Besançon (1995).

calculer les paramètres de rugosité R et d'ondulation W . À l'aide de banques de données, on peut corrélérer ces paramètres avec les propriétés fonctionnelles recherchées et montrer quels sont les paramètres à retenir pour une application donnée.

Si on s'intéresse à la qualité d'aspect des films de peinture, on s'aperçoit que la prise en compte des paramètres d'ondulation, dans des domaines de longueur d'ondes bien définis (500 à 4 200 μm) est plus pertinente que la simple prise en compte des paramètres de rugosité. Les outils actuels d'analyse doivent être adaptés mais il faut aussi être capable de réaliser les tôles présentant cette ondulation.

Si on cherche à modéliser les contacts mécaniques pour mettre en évidence la déformation plastique ou pour comprendre les problèmes de frottement, on doit prendre en compte la rugosité. Il en est de même lorsqu'on s'intéresse aux contacts électriques.

Les tableaux de bord des voitures sont réalisés avec des matières plastiques auxquelles on a imposé une rugosité particulière appelée grainage. Cet état de surface est destiné à donner une bonne impression au client mais un tableau de bord peut être vu sous tous les angles possibles ; il ne serait pas acceptable que sous certains angles on ait un effet anormalement mat ou anormalement brillant. La technologie du grainage n'est pas évidente.

La prise en compte de tous ces problèmes passe par une modélisation de la rugosité⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ permettant de comprendre les propriétés des surfaces existantes, de concevoir de nouvelles topographies de surface ou d'adapter des instruments de mesure, du rugosimètre au tribomètre.

2. Contraintes superficielles

2.1. Importance des contraintes superficielles

La majorité des ruptures des pièces mécaniques observées en service correspond à un endommagement par fatigue du métal sous l'effet de sollicitations répétées. Une rupture de fatigue est caractérisée par une évolution en trois stades :

- stade d'amorçage avec création d'une fissure de fatigue,
- stade de propagation de cette fissure à travers la pièce,
- stade de rupture finale.

(17) Xinjian G. et Hiyun H., The modelling and simulation of a rough surface, *Wear* **137** (1990) 275-285.

(18) Brachotte S., Quiniou J.F., Silvy J. et Rocques-Carmes C., Notion de surface conforme équivalente appliquée à la topographie de surface dans le but d'une approche prévisionnelle de l'usure, Journées d'étude Tribologie et Ingénierie des surfaces, Nancy, 1995, Von Stebut J., Ed. (SIRPE, Paris, 1996), pp. 116-124.

(19) Hasegawa M., Liu J.C., Okuda K. et Nunobiki M., A new approach to modelling machined surface profiles, *J. Engi. Manufact.* **210** (1996) 177-182.

Les phénomènes de fatigue sont globalement décrits par la courbe de Wöhler qui donne le nombre de cycles, N , correspondant à une probabilité de rupture de 50 % en fonction de la contrainte de traction, σ .

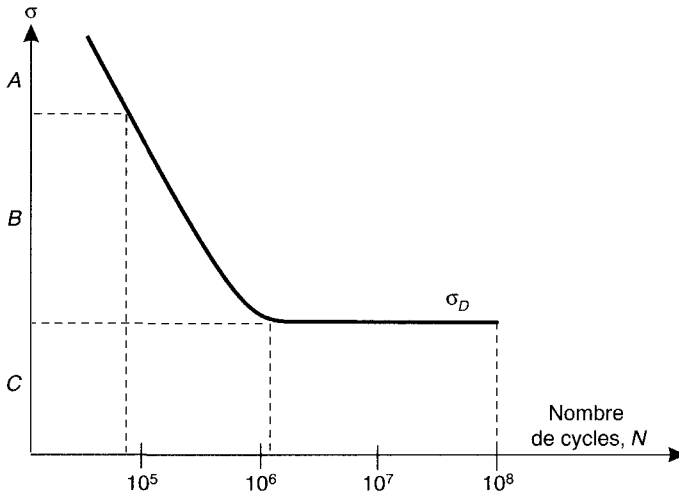


Fig. 2.19. Courbe de Wöhler classique, valable dans le cas d'un acier ferritique.

On distingue, en fonction du niveau de contraintes : le domaine de fatigue oligocyclique, A (rupture au bout d'un faible nombre de cycles avec déformation plastique à chaque cycle), le domaine d'endurance limitée, B et le domaine d'endurance illimitée, C. La limite de fatigue σ_D correspond généralement à un niveau de contraintes inférieur à la limite d'élasticité du matériau. σ_D est défini conventionnellement à 10^8 cycles.

En ce qui nous concerne, nous retiendrons que l'amorçage des fissures de fatigue se produit en surface dans la quasi-totalité des cas.

Ce rôle prépondérant de la surface a plusieurs causes :

- contraintes de service maximales en surface (flexion, torsion, concentrations de contraintes),
- lieu de passage de toutes les « agressions » contre la pièce (corrosion, usure par action des autres pièces...),
- présence éventuelle de contraintes résiduelles de surface introduites par effet mécanique et/ou thermique lors de l'usinage.

Ces contraintes résiduelles, introduites par l'usinage et le parachèvement ou introduites volontairement par un traitement de surface, peuvent être :

- de traction : défavorables,
- de compression : favorables car elles se retranchent des contraintes de traction des zones fortement sollicitées.

La figure ci-après montre un exemple d'introduction bénéfique de contraintes résiduelles par grenailage d'un crochet de levage (d'après une synthèse de H.P. Lieurade⁽²⁰⁾).

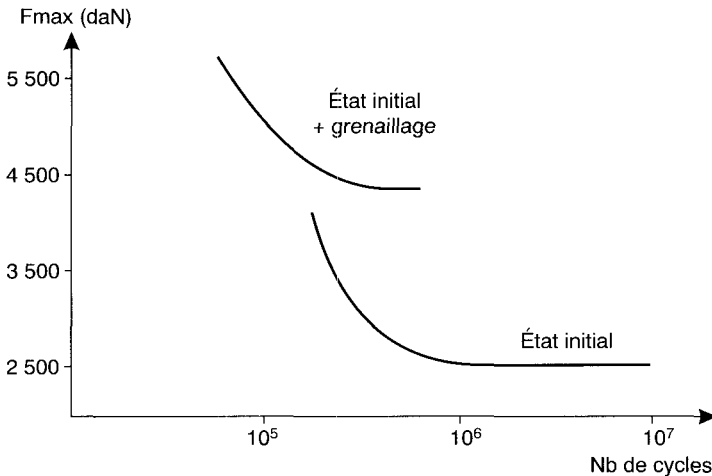


Fig. 2.20. Relèvement de la limite de fatigue par introduction de contraintes par grenailage sur un crochet de levage.

D'une manière générale, les contraintes superficielles permettent de relever les caractéristiques de matériaux dont les performances seraient insuffisantes pour certaines réalisations technologiques. Un bon exemple est donné par le verre, matériau fragile résistant mal à la traction et par conséquent à la flexion. Par refroidissement contrôlé à l'aide de jets d'air il est possible (car le verre est mauvais conducteur de la chaleur) de créer des contraintes de compression en surface et d'améliorer la résistance à la flexion dans un rapport 5. Si l'on ne disposait pas de cette possibilité de tremper ainsi le verre, il faudrait renoncer aux vitres des voitures, aux portes en verre des magasins et des immeubles, aux façades d'immeubles couvertes de verre...

2.2. Origine physique des contraintes superficielles

Dans le cas des matériaux cristallins, l'introduction des contraintes superficielles par l'intermédiaire de déformations plastiques se traduit par la formation de dislocations, l'apparition de glissements, la formation de sous-joints... ;

(20) Lieurade H.P., Effet des contraintes résiduelles sur le comportement à la fatigue des pièces et des structures industrielles, *Trait. Therm.* **218** (1988) 15-27.

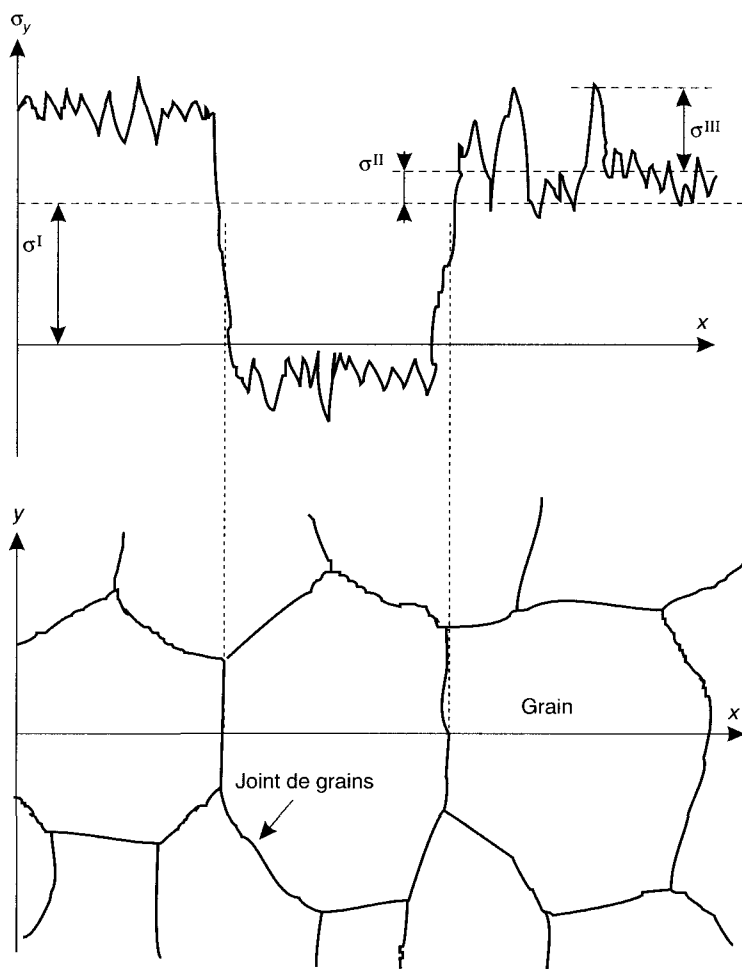


Fig. 2.21. Les trois ordres de contraintes.

l'ensemble d'un même cristal ne se déformera pas uniformément et les contraintes ne seront donc pas homogènes. En général les métaux sont polycristallins et, comme tous les grains sont orientés aléatoirement, chaque grain va se déformer de manière différente ; on observera une discontinuité de la contrainte au niveau des joints de grains.

La classification de Macherauch⁽²¹⁾ permet de définir trois ordres de contraintes :

- les **contraintes d'ordre III**, σ^{III} , ou **microcontraintes hétérogènes** qui apparaissent à l'intérieur d'un grain et correspondent à l'hétérogénéité de

(21) Macherauch E., Wohlfahrt H. et Wolfstieg U., *Härt. Tech. Mitt.* **28** (1973) 201.

déformation (domaines ou cristallites à l'intérieur des grains, délimités par le réarrangement des dislocations ; leur taille est de l'ordre de quelques dizaines de nm) ;

- les **contraintes d'ordre II**, σ^{II} , ou **microcontraintes homogènes** qui sont constantes au niveau du grain (échelle du μm à une centaine de μm) et correspondent à la moyenne des contraintes d'ordre III ;
- les **contraintes d'ordre I**, σ^{I} , ou **macrocontraintes** qui sont constantes sur un grand nombre de grains et correspondent à la moyenne des contraintes d'ordre II.

En résumé, les contraintes du premier ordre provoquent la déformation macroscopique des pièces et concernent directement la tenue à la fatigue ; les contraintes des deuxième et troisième ordres entraînent des microdéformations, respectivement à l'échelle du grain et au niveau du cristal. Les contraintes des deuxième et troisième ordres interviennent dans la stabilité des contraintes résiduelles sous l'effet des cycles de fatigue. Les contraintes sont équilibrées à l'échelle macroscopique.

Une pièce mécanique contenant des contraintes résiduelles constitue un système en équilibre ; en l'absence de tout chargement extérieur la somme des contraintes est nulle. Des contraintes de compression d'ordre I en surface sont équilibrées par des contraintes de traction d'ordre I en volume ; sur la figure 2.22 les aires hachurées notées - (compression) et + (traction) sont égales.

Toute intervention modifiant les contraintes superficielles d'un objet se traduit immédiatement par un rééquilibrage de ces contraintes dans l'ensemble de l'objet. Dans les matériaux métalliques la relaxation des contraintes se fait par déformation plastique mais dans les matériaux fragiles elle nécessite l'apparition de fissures. C'est bien ce qu'on observe lorsqu'on endommage une vitre de voiture en verre trempé : l'ensemble se fissure et se microfissure sans fin.

Des contraintes de compression peuvent être introduites en surface par une déformation plastique (grenailage, galetage) ou par une transformation structurale amenant un gonflement, par exemple une trempe martensitique.

Par trempe locale (par induction, par laser...) on peut créer des contraintes superficielles favorables en un endroit bien déterminé (portée de roulement sur un arbre, congé de raccordement d'une pièce travaillant en fatigue comme un vilebrequin) ; des résultats similaires peuvent être obtenus par grenailage ou par galetage.

Le grenailage donne des profils intéressants applicables également à des matériaux autres que les aciers (alliages légers par exemple) et ne pouvant pas subir de traitements avec transformation structurale.

D'une manière générale, des contraintes peuvent être introduites par tout usinage et par de nombreux traitements de surface (cémentation, nitruration, dépôts électrolytiques, couches minces...), leur valeur et leur signe dépendent directement des conditions d'usinage ou des conditions de réalisation des traitements. Ainsi, la manière de conduire une opération de rectification peut introduire des contraintes qui sont parfois défavorables (par exemple suite à des phénomènes de trempe sous l'effet de l'élévation instantanée de température causée par une meule inadaptée ou par une passe trop importante).

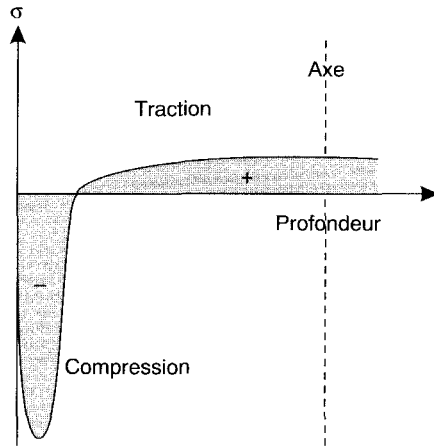


Fig. 2.22. Équilibre des contraintes superficielles dans une pièce de révolution.

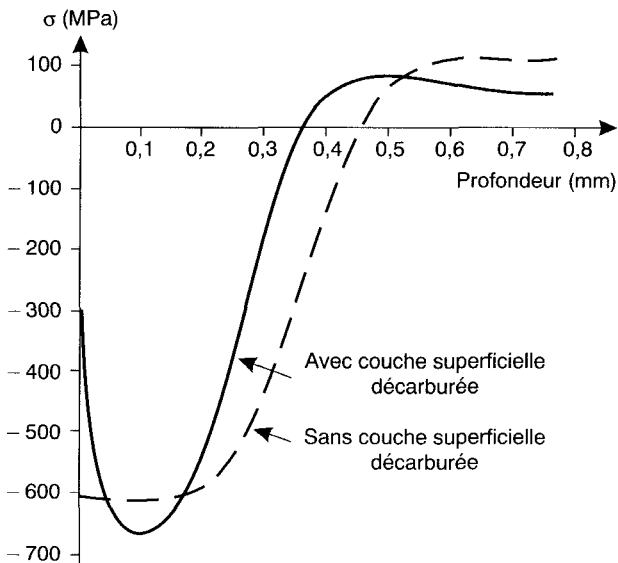


Fig. 2.23. Exemple de répartition en profondeur de contraintes superficielles introduites par grenailage d'un acier (d'après rapport RIGAKU).

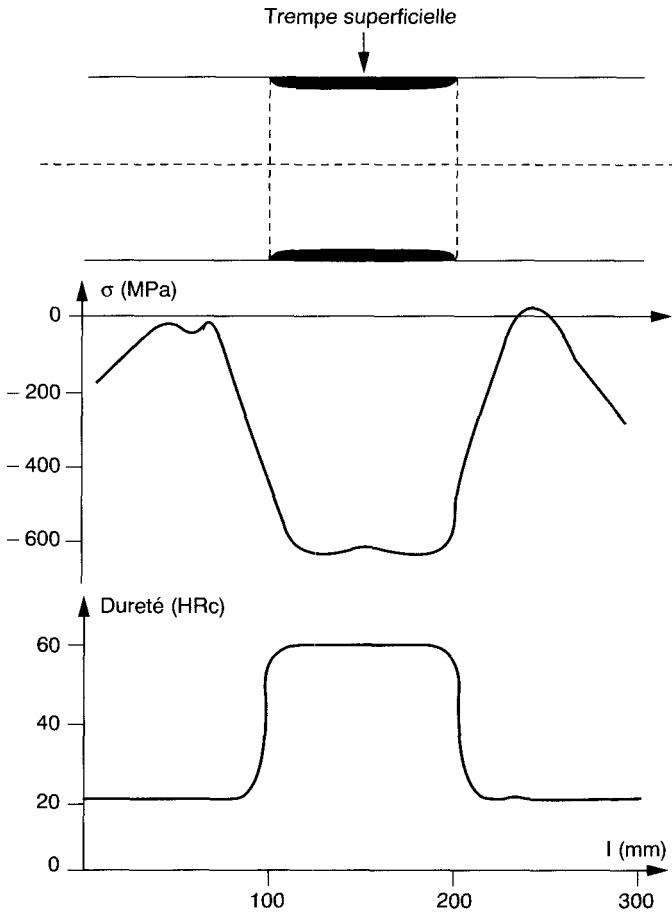


Fig. 2.24. Exemple de trempe locale d'un arbre en acier (XC 38 trempé par induction) pour introduire des contraintes de compression au niveau d'une portée de roulement (applicable à un congé de raccordement)⁽²²⁾.

La caractérisation des surfaces à fonction mécanique nécessite la connaissance des contraintes superficielles et celle de leur évolution en profondeur ; cette donnée est aussi importante que la connaissance de la rugosité et celle de l'état physico-chimique. En général les contraintes superficielles sont anisotropes et il faut déterminer les deux contraintes principales orthogonales σ_1 et σ_2 dont la direction est, *a priori*, inconnue. Pour trouver la variation en profondeur

(22) Saint-Étienne A., Lecroisey F. et Miege B., La Mesure des contraintes résiduelles : méthode de détermination par rayons X, CETIM (1978), d'après Ishii K. *et al.*, SAE Trans. **78** (3) (1969) 1765.

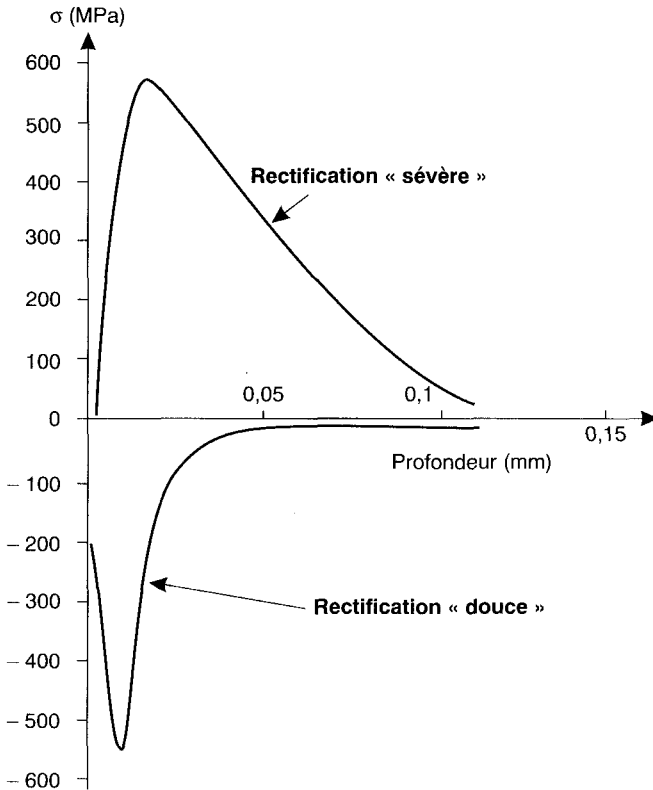


Fig. 2.25. Exemple d'obtention de contraintes superficielles fortement défavorables par un usinage mal conduit (acier 40 NCD 7, mesure dans le sens des stries de rectification, Réf.⁽²²⁾).

il faut enlever des couches superficielles sans introduire de nouvelles contraintes (dissolution chimique ou électrolytique).

L'analyse des contraintes superficielles (Sect. 5.3) se ramène à la détermination des microdéformations ; la variation des distances réticulaires d'une famille de plans (hkl) en est une jauge de mesure.

2.3. Critères de qualité des contraintes superficielles

Comme on vient de le voir, une contrainte résiduelle de traction et une contrainte résiduelle de compression n'ont pas du tout le même effet ; on ne peut toutefois pas se contenter de cette seule distinction pour classer, bonnes ou mauvaises, les contraintes résiduelles superficielles.

2.3.1. Effet de contrainte moyenne

La théorie de l'élasticité permet de superposer le champ de contraintes superficielles $\sigma_{\text{superficielle}}$ et le champ de contraintes de service σ_{service} . La figure ci-dessous montre comment la contrainte de service (traction) est déchargée en surface par les contraintes superficielles de compression (cas d'une pièce cylindrique soumise à un moment de flexion).

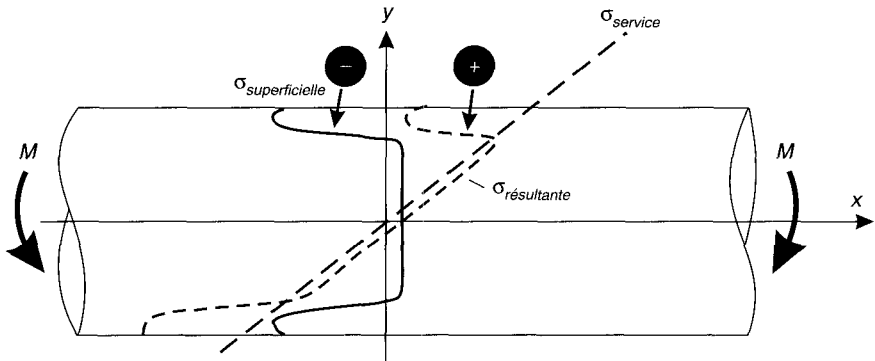


Fig. 2.26. Déchargement des contraintes de service en flexion par les contraintes superficielles.

Pour affiner les prévisions de tenue à la fatigue dans le cas de chargements complexes, les mécaniciens utilisent des outils comme les diagrammes de Goodman ou de Haigh. Ils sont utilisables en présence de contraintes résiduelles ; il suffit de considérer que ces contraintes se comportent comme des contraintes statiques superposées aux contraintes cycliques.

2.3.2. Effet du gradient de contraintes

Selon la forme du gradient de contraintes on peut obtenir un amorçage de fatigue en sous-couche si on dépasse localement la limite d'endurance.

Sur la figure 2.27 sont représentés deux profils de contraintes superficielles avec des amplitudes très voisines : le profil B est plus « étalé » que le profil A (gradient de contraintes plus faible). Le tracé des résultantes avec la contrainte de service montre que, si σ_D est la limite d'endurance du matériau, il n'y aura pas de risques avec le profil B alors qu'on aura une certaine probabilité de fissuration en sous-couche avec le profil A. D'une manière générale on se méfiera des profils de contraintes trop abrupts...

Lorsqu'on est en présence de contacts mécaniques, la partie la plus sollicitée n'est plus la surface mais la sous-couche, à la profondeur du point de Hertz

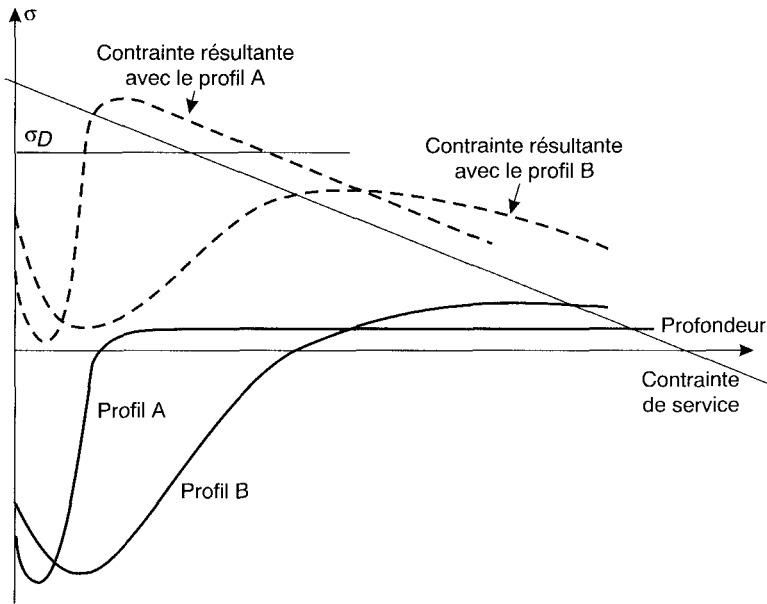


Fig. 2.27. Effet du gradient de contraintes superficielles.

(voir Fig. 3.2). Dans ce cas, on fait souvent appel à des surfaces cimentées (voir Fig. 2.28) ; le choix des conditions de cimentation doit être optimisé, plus en fonction du point de Hertz qu'en fonction de la valeur de la contrainte.

2.3.3. Relaxation des contraintes résiduelles

Les contraintes résiduelles de compression ne présentent d'intérêt que si elles restent stables en cours de service ; on peut souvent constater une évolution au cours des premiers cycles par modification de la répartition de ces contraintes résiduelles.

Cette relaxation dépend :

- de la nature du matériau et de ses caractéristiques mécaniques,
- du chargement (nature, sens, amplitude),
- du nombre de cycles,
- de la distribution des contraintes résiduelles (sens, amplitude, gradient),
- de la température.

Toute structure métallurgique capable de bloquer les mouvements des dislocations favorise la stabilité des contraintes résiduelles. La relaxation est d'autant

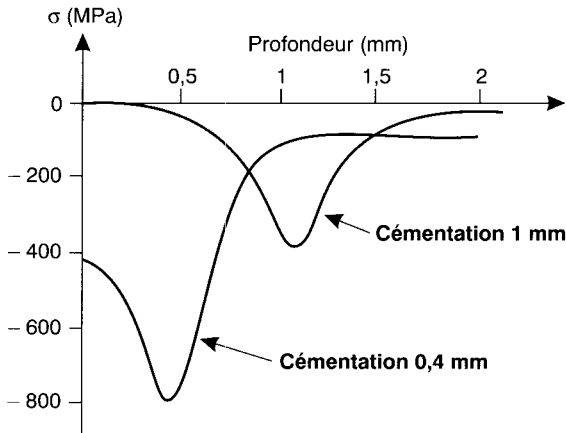


Fig. 2.28. Une cémentation bien conduite permet d'obtenir, dans le cas de pièces travaillant à la fatigue superficielle, des contraintes de compression maximales au voisinage du point de Hertz qui se situe généralement à une profondeur de quelques dixièmes de mm, voir figure 3.2 (d'après Réf.⁽²²⁾).

plus importante que les caractéristiques mécaniques initiales sont faibles. Plus le gradient est élevé, plus la relaxation est importante.

Sous sollicitations dynamiques, on observe que plus l'amplitude de la sollicitation est élevée, plus la relaxation est importante ; la limite de fatigue correspond à la limite de stabilité des contraintes résiduelles. La relaxation augmente avec le logarithme du nombre de cycles.

Enfin, la température favorise la relaxation des contraintes mais cette relaxation dépend de l'origine des contraintes :

- les contraintes « mécaniques » (galetage, grenailage) se relaxent par réarrangement des dislocations ; ce réarrangement se produit à des températures relativement basses pour les alliages d'aluminium (100 à 120 °C) ou pour les aciers au carbone (250 °C), à des températures plus élevées pour des alliages à hautes caractéristiques mécaniques tels que les alliages de titane (450 à 500 °C) ou les alliages à base de nickel (700 °C).
- les contraintes « métallurgiques » comme celles introduites par la nitruration se relaxent selon des processus spécifiques ; ainsi, dans le cas des aciers nitrurés, les conditions de relaxation dépendent de la cinétique de diffusion de l'azote, les contraintes de nitruration sont alors beaucoup plus stables que celles introduites par grenailage⁽²³⁾.

(23) Barrallier L., Barreau G. et Barralis J., Influence de l'origine des contraintes résiduelles sur leur relaxation thermique dans le cas d'aciers alliés, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1993) 637-649.

3. Dureté superficielle

« (...) la sensibilité à l'influence des facteurs structuraux est une caractéristique fondamentale de la microdureté. Ignorée, cette influence est une cause d'erreur dangereuse, mais contrôlée, elle confère à l'essai de microdureté le caractère d'une méthode de recherche scientifique. » (H. Bückle)⁽²⁴⁾.

3.1. De la macrodureté à la dureté superficielle

La notion de dureté est très ancienne, et fut introduite lorsqu'on remarqua que certains corps avaient la faculté d'en rayer d'autres : « un corps est plus dur qu'un autre s'il peut le rayer ». On doit à Mohs la première échelle de dureté par rayure des minéraux, échelle toujours utilisée par les minéralogistes.

Il était logique d'adapter la même notion au niveau des matériaux en étudiant leur résistance à la pénétration d'un corps dur (diamant) se déplaçant, tout d'abord parallèlement à la surface : scléromètres à rayure, puis perpendiculairement à la surface : dispositifs à **indentation**. Dans cette dernière catégorie on peut citer les indenteurs de Brinell (1901), Vickers (1922), Knoop (1939), Rockwell...

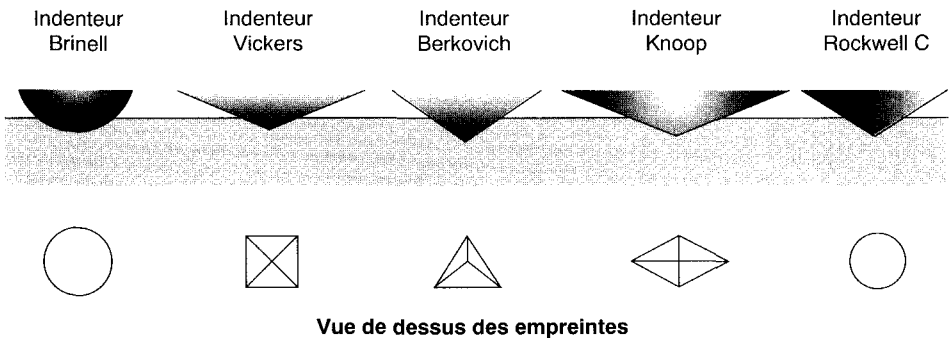


Fig. 2.29. Principaux indenteurs.

Les différents types de mesure de dureté ont été développés indépendamment les uns des autres et doivent être considérés comme correspondant à des caractéristiques sans lien entre elles. Pour cette raison on les classe plutôt comme des essais technologiques. À l'exception de l'essai Rockwell C dont le résultat est la profondeur de pénétration d'un diamant conique, les essais Brinell, Vickers et

(24) Bückle H., Microdureté et Structure, *Cah. Groupe Fr. Rhéol.* **II** (3) (1970) 188-215.

Knoop donnent une dureté sous forme du quotient de la force exercée sur l'indenteur par l'aire de l'empreinte :

$$H = \frac{F}{S} \quad (2.19)$$

(S est l'aire réelle de l'empreinte et non l'aire projetée).

Compte tenu des dimensions de ces duretés, on pourrait les exprimer en unités SI, par exemple en GPa. Afin d'éviter toute confusion et surtout toute recherche d'équivalence illicite, la norme ISO interdit cette pratique et demande de considérer les diverses duretés comme des nombres sans dimension, rapportés à une échelle spécifique (unités HB pour la dureté Brinell, HV pour la dureté Vickers). Toutefois, dans le cas de la nanoindentation, développée ci-après, on traite la dureté, notée H , comme la pression moyenne supportée par le solide et on l'exprime en GPa car il n'y a pas de normes spécifiques.

Dans le cas de l'essai Vickers, qui s'effectue à l'aide d'un indenteur pyramidal à base carrée (136° au sommet), si d est la moyenne des diagonales, l'aire de l'empreinte est égale à :

$$S = \frac{d^2}{2 \sin\left(\frac{136}{2}\right)} = \frac{d^2}{1,8544} \quad (2.20)$$

Soit pour la dureté :

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 1,8544 \frac{0,102F}{d^2} = Cte \frac{F}{d^2} \quad (2.21)$$

F est exprimée en N (le coefficient 0,102 est dû au fait que l'échelle Vickers a été initialement définie avec pour unité de force le kilogramme-force), d est exprimée en mm.

En première approximation, on obtient des empreintes géométriquement semblables lorsqu'on fait varier la charge : la dureté reste constante. Les charges utilisées en macrodureté Vickers vont de 1 000 N à 50 N.

On peut aussi effectuer des mesures de microdureté Vickers avec des charges de l'ordre de 10 N à 0,1 N, en mesurant la taille des empreintes avec un microscope. On peut ainsi accéder à la dureté des grains d'un métal (dimensions d'empreintes de l'ordre de quelques μm) avec une reproductibilité raisonnable pour un expérimentateur donné.

Toute mesure de dureté provoque le refoulement de la matière autour de l'indenteur avec écrouissage des zones voisines. Dans le cas des matériaux cristallins ce domaine d'influence est déterminé par le libre parcours maximal des dislocations ; la mesure de dureté est par conséquent une mesure indirecte sur un matériau perturbé par l'indentation elle-même et concerne de ce fait toute la zone d'influence. Bückle a évalué la taille du domaine d'influence (les calculs par éléments finis confirment ces valeurs) :

- en profondeur : 10 à 15 fois la profondeur de l'empreinte,
- en largeur : 3 fois la diagonale d de l'empreinte (les normes imposent de laisser $2,5d$ entre deux indentations Vickers ; pour rapprocher les mesures on peut utiliser l'indenteur Knoop).

Lorsqu'on s'intéresse aux surfaces il est donc logique de penser opérer avec de très faibles charges mais on doit se poser les questions suivantes :

- Que signifient ces mesures ? Peut-on les relier aux mesures effectuées à charges plus élevées ?
- Quelle précision peut-on espérer ?

3.1.1. Influence de la charge sur la mesure de dureté Vickers

Pour les charges correspondant à la macrodureté, la déformation plastique provoque un bourrelet qui est indenté à son tour en provoquant une surévaluation des dimensions de l'empreinte et par conséquent une sous-évaluation de la dureté comme le montre la figure ci-dessous, dans le cas de l'indentation Vickers.

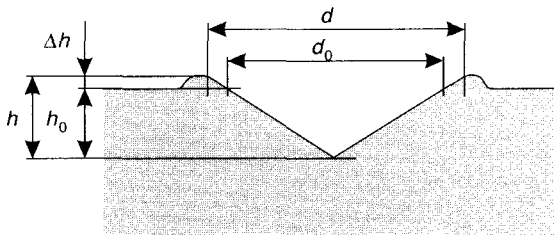


Fig. 2.30. Bourrelet de déformation plastique lors d'une indentation Vickers.

Les relations géométriques de l'indenteur (proportions non respectées sur la figure) font que :

$$\Delta d = d - d_0 = 7 \Delta h \quad (2.22)$$

Pour tous les matériaux cristallins on observe l'absence de bourrelet aux très faibles déformations (les dislocations sont très mobiles et en fait la déformation est très étalée) alors qu'aux fortes déformations Δh varie linéairement avec d .

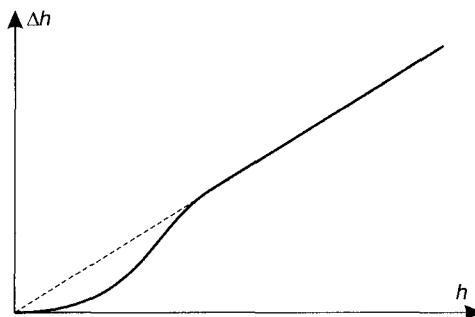


Fig. 2.31. Variation de l'erreur due au bourrelet en fonction de la profondeur de l'empreinte.

On peut remarquer que, dans le domaine de la macrodureté, la dureté est constante en fonction de la charge car Δh reste proportionnel à h ; aux faibles charges la dureté reste aussi constante car $\Delta h = 0$ mais sa valeur relative augmente.

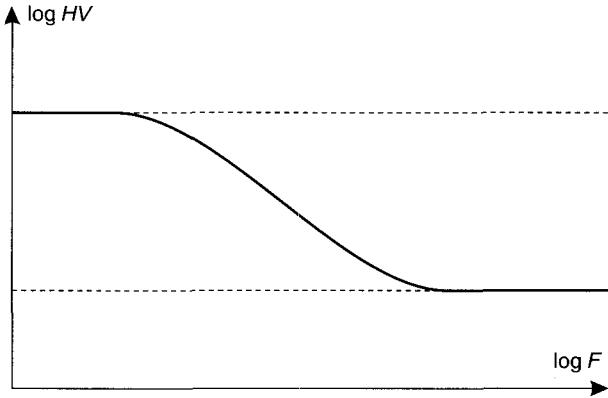


Fig. 2.32. Variation de la dureté entre fortes et faibles charges.

La formation du **bourrelet** (*piling-up*) est une caractéristique des métaux et alliages pour lesquels le rapport E/H est grand (E : module de Young et H : dureté) ; dans le cas des céramiques et des polymères, pour lesquels E/H est petit, on observe un **affaissement** (*sinking-in*) correspondant au « compactage » du matériau.

3.1.2. Précision des mesures

Bückle⁽²⁴⁾ a étudié la dispersion des mesures de dureté Vickers lorsqu'on réduit la charge. Dans le cas de tailles d'empreintes relevées à l'aide d'un microscope optique, l'erreur augmente très vite comme le montre la figure 2.33. On pourrait penser mesurer les empreintes à l'aide de dispositifs plus perfectionnés comme le microscope à balayage mais les contours de l'empreinte sont généralement mal définis. Toutefois, des résultats intéressants pour la mesure des empreintes peuvent être obtenus à l'aide de dispositifs optiques évolués comme un microscope confocal à faisceau laser⁽²⁵⁾ qui permet aussi de différencier les bourrelets.

(25) Chicot D., Hage I. et Lesage J., Estimation du module de Young par analyse de la géométrie de l'empreinte résiduelle après indentation Vickers, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1995) 635-643.

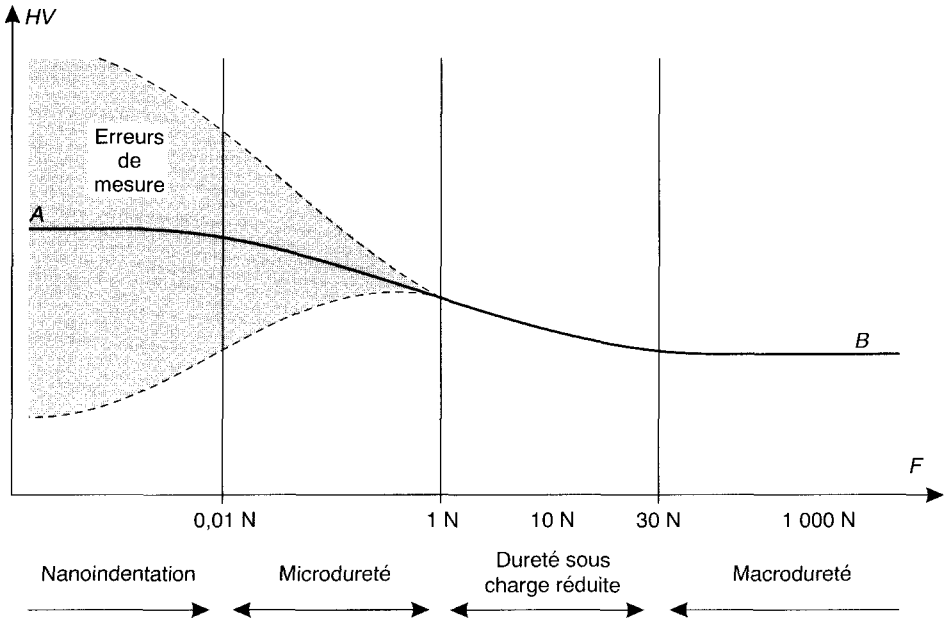


Fig. 2.33. Domaines de dureté et erreurs expérimentales (adapté de Bückle) ; AB désigne la courbe théorique.

3.2. La nanoindentation

On change ici de méthode de mesure : au lieu de s'intéresser à une empreinte rémanente, on étudie la courbe donnant la force normale, F , en fonction de la profondeur de pénétration, h , à l'aide de dispositifs d'indentation munis de capteurs permettant l'enregistrement en continu de la force et du déplacement. On a d'abord réalisé des microduromètres instrumentés mais leurs performances ont rapidement élevé certains d'entre eux au rang de nanoindenteurs. Un de ces appareils est présenté dans la section 3.1 du chapitre 5. Ses caractéristiques sont les suivantes : domaine de charge de 0 à 100 mN avec une résolution de $0,5 \mu\text{N}$, mesure du déplacement de l'indenteur avec une résolution de $0,2 \text{ nm}$ et une précision de l'ordre du nm, vitesse de mise en charge de l'ordre du $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$. La nanoindentation a été introduite au début des années quatre-vingts par Pethica, Hutchings et Oliver⁽²⁶⁾.

(26) Pethica J.B., Hutchings R. et Oliver W.C., Hardness measurement at penetration depth as small as 20 nm, *Phil. Mag. A* **48** (4) (1983) 593-606.

Sur la figure 2.34 sont représentées les courbes de chargement-déchargement correspondant aux lois classiques de comportement des matériaux.

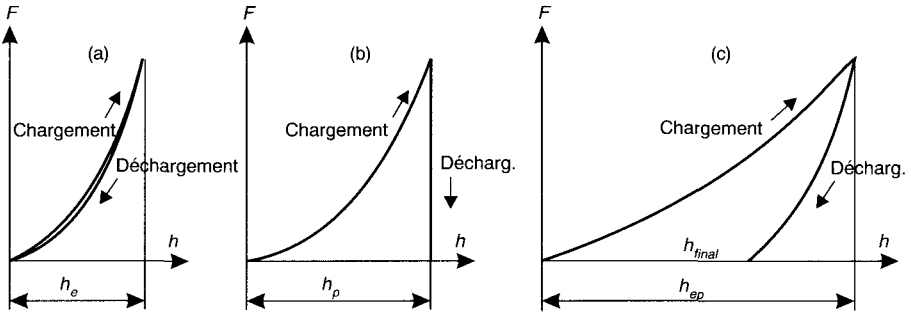


Fig. 2.34. Courbes d'indentation : (a) solide élastique (indice e), (b) solide rigide plastique (indice p) et (c) solide élastoplastique (indice ep).

Par une analyse de la forme de ces courbes on peut espérer remonter aux paramètres de la zone indentée : dureté H , module de Young E ... Pour y parvenir, il faut comprendre le comportement du matériau sous l'indenteur et modéliser correctement les courbes de chargement-déchargement.

3.2.1. Comportement du matériau sous l'indenteur

Les travaux de Tabor⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾, dans le cas d'indenteurs sphériques de rayon R , montrent que le matériau commence à se plastifier sous l'indenteur et que la taille de la zone plastique augmente avec la charge, jusqu'à recouvrir tout le contact ; la pression de contact, P , devient alors uniforme. Dans le domaine élastique, en supposant que l'indenteur est indéformable, la théorie de Hertz (Chap. 3, Sect. 1.2) établit que le rayon de contact, a , est donné par :

$$a = \left(\frac{3FR}{4E} \right)^{1/3} \tag{2.23}$$

La pression de contact a une répartition représentée sur la figure 2.35 ; son maximum, P_m , vaut :

$$P_m = \frac{4Ea}{3\pi R} \tag{2.24}$$

(27) Tabor D., *The hardness of metals* (Clarendon Press, Oxford, 1951).

(28) Tabor D., *Indentation hardness and its measurements : some cautionary comments*, dans *Microindentation techniques in materials science and engineering*, P.J. Blau et B.R. Lawn, Eds. (ASTM, Philadelphia, 1986), pp. 129-159.

(29) Tabor D., *The hardness of solids*, *Rev. Phys. Techn.* **1** (1970) 145-179.

Le seuil de plastification correspond à $P_m = 1,11R_{0,2}$ (critère de von Mises), $R_{0,2}$ désignant la limite d'élasticité à 0,2 % ; selon Tabor, le volume sous l'indenteur est entièrement plastifié pour $P = H = 2,8R_{0,2}$. Ce coefficient 2,8 est valable pour la plupart des métaux.

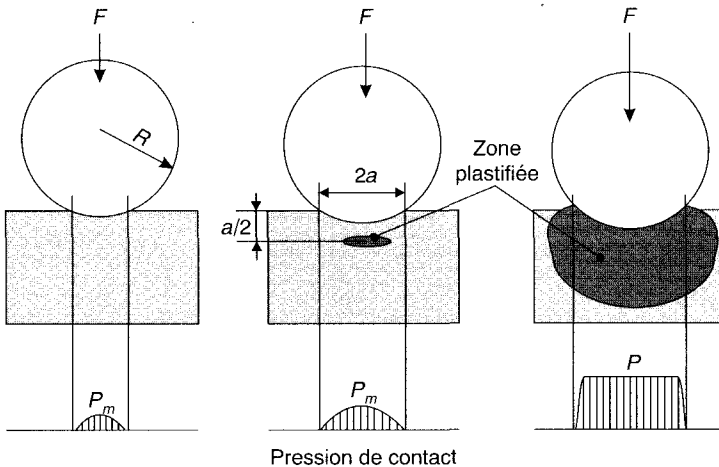


Fig. 2.35. Plastification sous un indenteur sphérique (d'après Tabor).

Plus R diminue, plus on obtient rapidement la plastification (cas de l'indenteur Vickers). Marsh⁽³⁰⁾ a proposé un modèle dit de l'**expansion d'une cavité sphérique** valable dans le cas de l'indenteur Vickers : on considère que la matière sous l'indenteur se comporte comme une cavité tendant à s'expanser sous l'effet d'une pression hydrostatique. Cette expansion débute lorsque la pression de contact P (ou la dureté H) atteint la valeur calculée par Johnson⁽³¹⁾ pour un indenteur Vickers :

$$P = H = \frac{2}{3} R_{0,2} \left(1 + \ln \frac{E \cot \theta}{3 R_{0,2}} \right) \quad (2.25)$$

3.2.2. Courbes de chargement

Selon Bückle⁽²⁴⁾ le chargement répond à une loi de la forme :

$$F = Kh^n \quad n \approx 2 \quad (2.26)$$

(30) Marsh D.M., Plastic flow in glass, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **279** (1964) 420-435.

(31) Johnson K.L., The correlation in indentation experiments, *J. Mech. Phys. Solids* **18** (1971) 115-126.

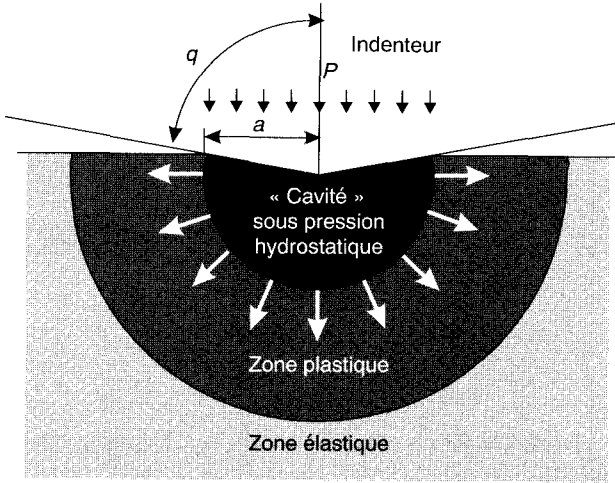


Fig. 2.36. Modèle de Marsh.

Loubet⁽³²⁾⁽³³⁾⁽³⁴⁾, après analyse de courbes expérimentales de matériaux élasto-plastiques, a choisi la loi :

$$F = K_{ep} h_{ep}^2 \tag{2.27}$$

Il considère que le déplacement total h_{ep} est la somme d'un enfoncement h_p mesuré sur un matériau purement plastique et d'un déplacement h_e mesuré, à l'aide d'un indenteur plan, sur un matériau purement élastique (voir Fig. 2.37) :

$$h_{ep} = h_p + h_e \tag{2.28}$$

avec :

$$K_{ep} = \left(K_p^{-0.5} + K_e^{-0.5} \right)^{-2} \tag{2.29}$$

d'où :

$$h_p = \sqrt{\frac{F}{K_p}}, \quad h_e = \sqrt{\frac{F}{K_e}} \tag{2.30}$$

(32) Loubet J.L., Georges J.M. et Meille G., Vickers indentation curves of elastoplastic materials dans *Microindentation techniques in material science and engineering*, P.J. Blau et B.R. Lawn, Eds. (ASTM, Philadelphia, 1986), pp. 72-89.
 (33) Loubet J.L., *Étude des courbes d'indentation. Cas du poinçon conique et de la pyramide Vickers*, Thèse de III^e cycle, Lyon (1983).
 (34) Loubet J.L., *Courbes d'indentation et effet d'échelle, quelques cas expérimentaux*, Thèse, Lyon (1986).

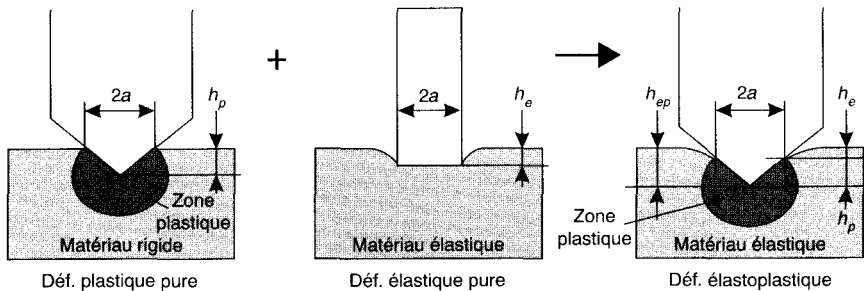


Fig. 2.37. Superposition des chargements (d'après Loubet).

La dureté, H , correspond à la pression d'indentation. Compte tenu de la géométrie de l'indenteur (indenteur Vickers), sa surface projetée est égale à $24,5h_p^2$, d'où :

$$K_p = 24,5 H \quad (2.31)$$

Sneddon⁽³⁵⁾ a calculé la déformation produite par un indenteur plan :

$$F = \frac{2E}{1-\nu^2} a h_e \quad (2.32)$$

ν = coefficient de Poisson ; à partir de ce calcul, Loubet trouve :

$$K_e = \left(\frac{E}{1-\nu^2} \right)^2 \frac{1,18}{H} \quad (2.33)$$

et propose :

$$K_{ep} = \left(0,92 \frac{1-\nu^2}{E} H^{0,5} + 0,194 \frac{1}{H^{0,5}} \right)^{-2} \quad (2.34)$$

À partir de cette expression on peut calculer une courbe théorique de chargement qui donne une différence par rapport aux courbes expérimentales inférieure à 10 %. Connaissant deux des paramètres E , ν ou H , il est possible de calculer le troisième (pour calculer H , il faut calibrer l'aire exacte de l'indenteur). On considère actuellement⁽³⁶⁾ que l'exploitation de la courbe de déchargement est plus intéressante que celle de chargement.

(35) Sneddon I.N., The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. *Int. J. Eng. Sci.* **3** (1965) 47-57.

(36) Rezakhanlou R. et Massoud J.P., *Intérêt de la microdureté instrumentée pour suivre le vieillissement thermique des aciers inoxydables austéno-ferritiques*, Rapport EDF Clamart (1993).

3.2.3. Courbes de déchargement

Sur la figure 2.38 est représentée une courbe de déchargement. La déformation plastique étant un effet permanent, le retour est entièrement élastique.

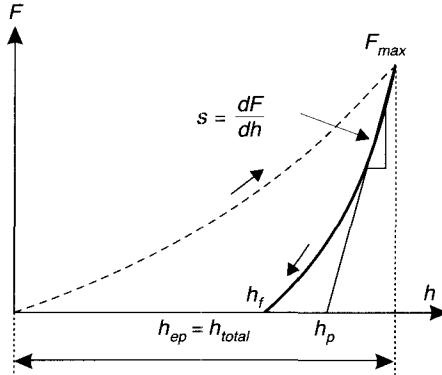


Fig. 2.38. Courbe de déchargement.

On pourrait s'attendre à un retour linéaire mais il y a superposition de deux phénomènes :

- le retour élastique de la matière environnant l'indenteur,
- le retour élastique de la matière plastifiée sous l'indenteur. Ce retour introduit généralement un changement de forme de l'empreinte et modifie \$h\$.

Il faut donc remplacer la courbe de déchargement par sa tangente pour retrouver la valeur de \$h_p\$. La pente est égale à :

$$\frac{dF}{dh} = \beta E^* \sqrt{A} \tag{2.35}$$

\$A\$ est l'aire projetée de l'indentation, \$\beta\$ est une constante dépendant de la géométrie de l'indenteur et \$E^*\$ est le module effectif du système tenant compte des modules de Young et coefficients de Poisson de l'indenteur (\$E_i, \nu_i\$) et du matériau (\$E_m, \nu_m\$) car l'indenteur se déforme élastiquement.

On a :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \nu_i^2}{E_i^2} + \frac{1 - \nu_m^2}{E_m^2} \tag{2.36}$$

\$\beta\$ a été calculée par Sneddon et vaut \$2/\sqrt{\pi}\$. Cette valeur a été confirmée par Pharr *et al.*⁽³⁷⁾ dans le cas de l'indenteur Berkovich.

(37) Pharr G.M., Oliver W.C. et Brotzen F.R., On the generality of the relationship among contact stiffness, contact area, and elastic modulus during indentation, *J. Mat. Res. Soc.* **7** (3) (1992) 613-617.

L'indenteur Berkovich est une pyramide en diamant à base triangulaire déplaçant, à profondeur d'indentation égale, le même volume de matière que la pyramide Vickers à base carrée. Sa pointe est mieux définie (intersection de trois plans) ; c'est généralement l'indenteur privilégié de la nanoindentation.

Pour calculer E^* il faut mesurer A mais on est confronté au problème du bourrelet ou de l'affaissement qui faussent cette mesure. Loubet *et al.*⁽³⁸⁾ ont proposé une exploitation des courbes basée sur la détermination de h_p par extrapolation de la partie linéaire de la courbe de déchargement mais Oliver *et al.*⁽³⁹⁾ considèrent que peu de courbes présentent une partie linéaire permettant cette extrapolation.

Ils proposent une loi de déchargement de la forme :

$$F = \alpha(h - h_f)^m \quad (2.37)$$

La variable est $h - h_f$ et non h_f .

Pour connaître A il faut déterminer h_c , profondeur liée à l'aire de contact réelle (voir Fig. 2.39) par :

$$A = f(h_c) \quad (2.38)$$

f est la fonction de forme de l'indenteur.

En introduisant le terme $h - h_f$ dans la théorie de Sneddon, Oliver *et al.* obtiennent l'expression :

$$h_c = h_t - \varepsilon \frac{F_{max}}{dF/dh} \quad (2.39)$$

avec $\varepsilon = 0,75$. On peut alors déterminer H et E .

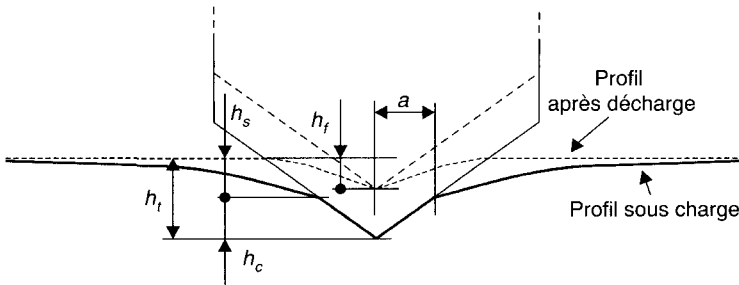


Fig. 2.39. Détermination de la profondeur liée à l'aire de contact réelle (d'après Oliver *et al.*).

(38) Loubet J.L. *et al.*, *J. Tribol.* **106** (1984) 43-48.

(39) Oliver W.C., Hutchings R. and Pethica J.B., dans *Microindentation techniques in material science and engineering*, P.J. Blau et B.R. Lawn, Eds. (ASTM, Philadelphia, 1986), pp. 90-108.

Felder *et al.*⁽⁴⁰⁾ considèrent que cette théorie est limitée au cas des matériaux présentant un affaissement et non un bourrelet. Il faut également déterminer le facteur de forme de l'indenteur (qui tient, en particulier, compte de son émoussement) ; Oliver et Pharr proposent une méthode d'étalonnage à partir de l'indentation de monocristaux d'aluminium.

Malgré toutes ces difficultés d'exploitation, la nanoindentation ne cesse de se perfectionner et représente à ce jour une méthode de choix pour la mesure de la dureté et du module de Young des matériaux sous faible charge, que ce soit en surface des matériaux ou sur des films minces.

Dans la section 3.1 du chapitre 3 on trouvera une application de la nanoindentation à la caractérisation de l'implantation ionique.

3.2.4. Nanoindentation dynamique

La nanoindentation dynamique ou **CSM** (*continuous stiffness measurement*) est réalisée en ajoutant une modulation de force à la loi linéaire de chargement-déchargement de la nanoindentation classique.

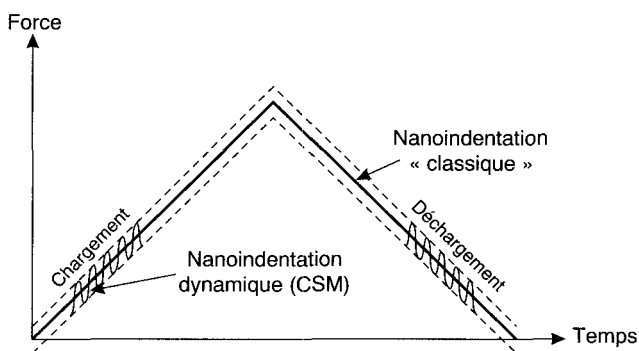


Fig. 2.40. Principe de la nanoindentation dynamique.

À chaque « oscillation » on peut effectuer une mesure permettant la détermination « en continu » de la dureté et du module de Young. La durée des expérimentations est réduite alors que les points de mesure sont multipliés.

(40) Felder E., Laval P. et Angélelis C., *Étude théorique de l'indentation de matériaux élastoplastiques ; application à l'interprétation des courbes force-pénétration-retrait*, Journées d'études 1995 de la Société tribologique de France, Nancy 1995, J. von Stebut, Ed. (SIRPE, Paris, 1996), pp. 191-201.

En comparant l'amplitude et la phase de la réponse en déplacement, par rapport à la modulation de force, on peut mettre en évidence les propriétés viscoélastiques d'un matériau.

3.3. Caractérisation des couches minces

Ce sont les caractéristiques mécaniques qu'on cherche à déterminer en ce qui concerne les couches minces (module de Young, dureté, ténacité traduisant un éventuel comportement fragile) ; on s'intéresse également à leur adhérence sur le substrat.

- **adhésion** : propriété « fondamentale » liée aux liaisons atomiques et plus particulièrement à l'énergie superficielle⁽⁴¹⁾ ;
- **adhérence** : propriété « pratique » tenant compte des comportements mécaniques du revêtement et du substrat ainsi que des conditions de sollicitation du revêtement⁽⁴²⁾.

Une **rupture cohésive** se produit dans le revêtement ou dans le substrat, une **rupture adhésive** se produit à l'interface.

L'énergie d'adhésion par unité d'aire ou énergie de Dupré, W_{RS} , dépend de l'énergie superficielle du revêtement, γ_R , de la nature de la surface du substrat, γ_S , et de l'énergie interfaciale, γ_{RS} , qu'il faut fournir pour créer le joint d'adhésion :

$$W_{RS} = \gamma_R + \gamma_S - \gamma_{RS} \quad (2.40)$$

La mécanique linéaire de la rupture nous enseigne que pour propager une fissure dans un matériau fragile il faut fournir une énergie, G , supérieure à un seuil critique, G_C . Dans le cas d'un système revêtement, R, et substrat, S, on peut, si les matériaux s'y prêtent, provoquer la fissuration de l'un des partenaires et par conséquent la rupture du joint. On montre qu'on peut relier l'énergie critique G_C à l'énergie d'adhésion W_{RS} par :

$$G_C = W_{RS} f V e^{\frac{T_1}{T-T_2}} \quad (2.41)$$

f : facteur lié à la rhéologie des corps R et S,

V : vitesse de propagation de la fissure,

T_1 et T_2 : paramètres homogènes à une température et dépendant de R et S,

T : température du système.

$$10^{-2} < W_{RS} < 5 \text{ J.m}^{-2}, \quad 1 < G_C < 10^3 \text{ J.m}^{-2}.$$

(41) Darque-Ceretti E., L'Adhésion : les concepts et les causes, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1997) 617-633.

(42) Maugis D., Adhérence des solides, aspects mécaniques, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1997) 655-690.

Pour caractériser l'adhérence d'un revêtement on peut effectuer des tests de :

- rayure,
- arrachement,
- indentation interfaciale,
- indentation normale.

Nous nous limiterons aux applications de l'indentation.

L'**indentation interfaciale** consiste à appliquer un pénétrateur Vickers de manière à provoquer une fissure semi-circulaire à l'interface. Elle s'applique à des couches assez épaisses (quelques dizaines de μm).

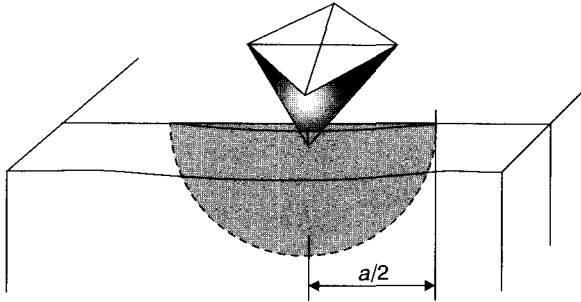


Fig. 2.41. Indentation interfaciale.

Cette technique adaptée aux revêtements céramiques et, d'une manière générale, aux dépôts plasma, a été modélisée par Choulier à partir de la mécanique linéaire de la rupture⁽⁴³⁾. Indépendamment des difficultés inhérentes à ce type d'expérimentation (positionnement de l'indenteur, obtention d'une « bonne » fissure à l'interface...), le résultat est influencé par l'épaisseur du revêtement et/ou la présence de contraintes résiduelles dans le revêtement. On peut toutefois obtenir, sous certaines conditions, des caractéristiques intrinsèques représentatives de l'adhérence revêtement/substrat⁽⁴⁴⁾.

L'**indentation normale** consiste à appliquer un pénétrateur Vickers ou Rockwell perpendiculairement à la surface d'une couche mince. On doit tenir compte de la réaction du substrat.

(43) Choulier D., *Contribution à l'étude de l'adhérence de revêtements projetés à la torche à plasma. Modélisation et utilisation d'un test d'indentation à l'interface*, Thèse, université de Compiègne-Sévenans (1989).

(44) Lesage J., Demarescaux P., Bartier O. et Mesmacque G., Détermination de l'adhérence de revêtements par le test d'indentation interfaciale, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1993) 1655-1663.

Considérons d'abord le cas général d'un matériau homogène, à comportement fragile, soumis à l'action d'un pénétrateur Vickers : on constate l'apparition de fissures autour de l'indenteur, lors du retrait de celui-ci. À partir de la taille de la fissure et de la connaissance des conditions de chargement, on peut évaluer de la ténacité du matériau.

La figure 2.42 représente l'allure des fissures obtenues en fonction de la charge appliquée sur l'indenteur : pour de fortes charges on obtient des fissures latérales qui se propagent parallèlement à la surface.

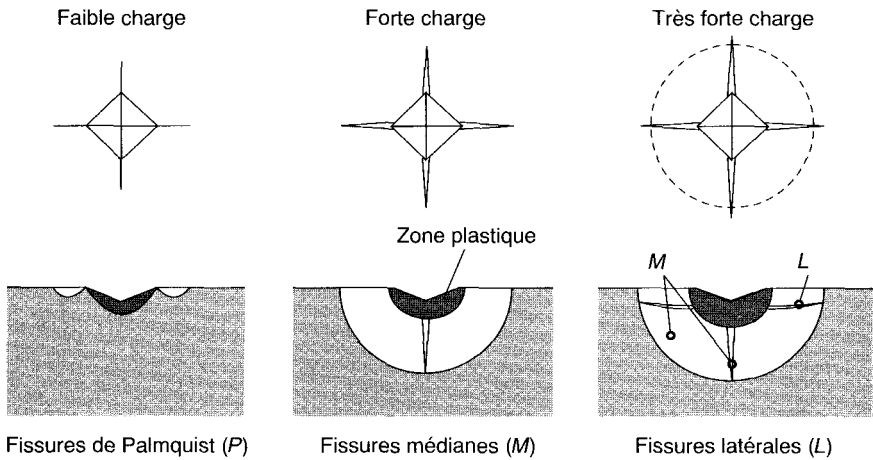


Fig. 2.42. Fissures obtenues par indentation Vickers d'un matériau fragile.

On trouve deux grandes familles de modèles en fonction du comportement des couches minces : couche dure avec interface fragile et couche plus molle que le substrat⁽⁴⁵⁾⁽⁴⁶⁾.

Le modèle relatif aux couches dures a été introduit par Evans et son équipe⁽⁴⁷⁾ ; ce modèle et ceux dérivés cherchent à déterminer les conditions de décollement des couches et par conséquent les performances d'adhérence de l'interface. On doit tenir compte des contraintes résiduelles dans les couches. On trouvera une présentation de quelques modèles dans la bibliographie. Dans ce cas, on peut observer une délamination par formation de fissures latérales qui se propagent à l'interface revêtement-substrat (Fig. 2.43).

(45) Laval P. et Felder E., Caractérisation de l'adhérence des revêtements par indentation normale : une revue bibliographique, *Matér. Tech.* **1-2-3** (1993) 93-105.

(46) Chicot D. et Lesage J., Dureté des matériaux déposés en couches minces, *Matér. Tech.* **10-11** (1994) 19-23.

(47) Marshall D.B., Lawn B.R. et Evans A.G., Elastic/Plastic indentation damage in ceramics : the lateral crack system, *J. Am. Soc.* **65** (11) (1982) 561-566.

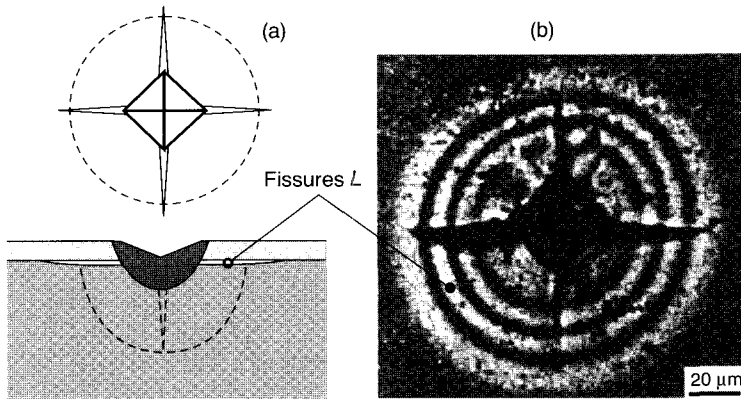


Fig. 2.43. (a) : formation de fissures *L* par indentation Vickers d'une couche mince avec interface fragile ; en (b) on montre, d'après Burnett *et al.*⁽⁴⁸⁾, le résultat de l'indentation à 10 N d'une couche, d'épaisseur 2 μm, de nitrure de titane déposée sur une lame d'un verre calcosodique. La micrographie optique montrant la délamination est faite à travers le verre. Avec une couche de 0,5 μm indentée dans les mêmes conditions, on n'observe aucune délamination.

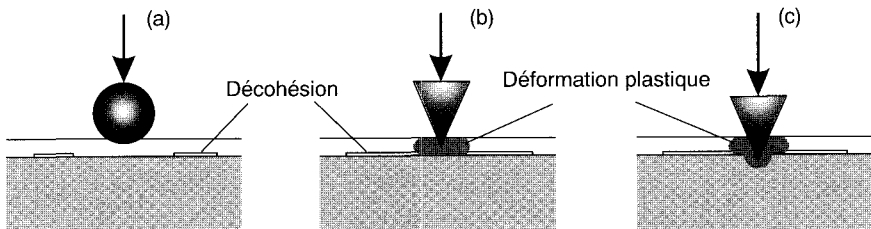


Fig. 2.44. Modes de décollement des revêtements mous, d'après Ritter *et al.*, (a) : déformation élastique sous l'indenteur, (b) : déformation plastique, (c) : pénétration dans le substrat.

Les couches « molles » sur supports « durs » (polymères sur métaux par exemple) sont chargées avec un indenteur (Vickers, indenteur sphérique) qui provoque une déformation latérale avec cisaillement de l'interface.

Les modèles correspondants, comme celui de Ritter *et al.*⁽⁴⁹⁾ par exemple, montrent que l'indentation normale permet d'accéder à une valeur de la ténacité

(48) Burnett P.J. et Rickerby D.S., The mechanical properties of wear-resistant coatings. II : experimental studies and interpretation of hardness, *Thin Solid Films* **148** (1987) 51-65.

(49) Ritter J.E. et Rosenfeld L.G., Use of the indentation technique for studying delamination of polymeric coatings, *J. Adhes. Sci. Technol.* **4** (7) (1990) 551-571.

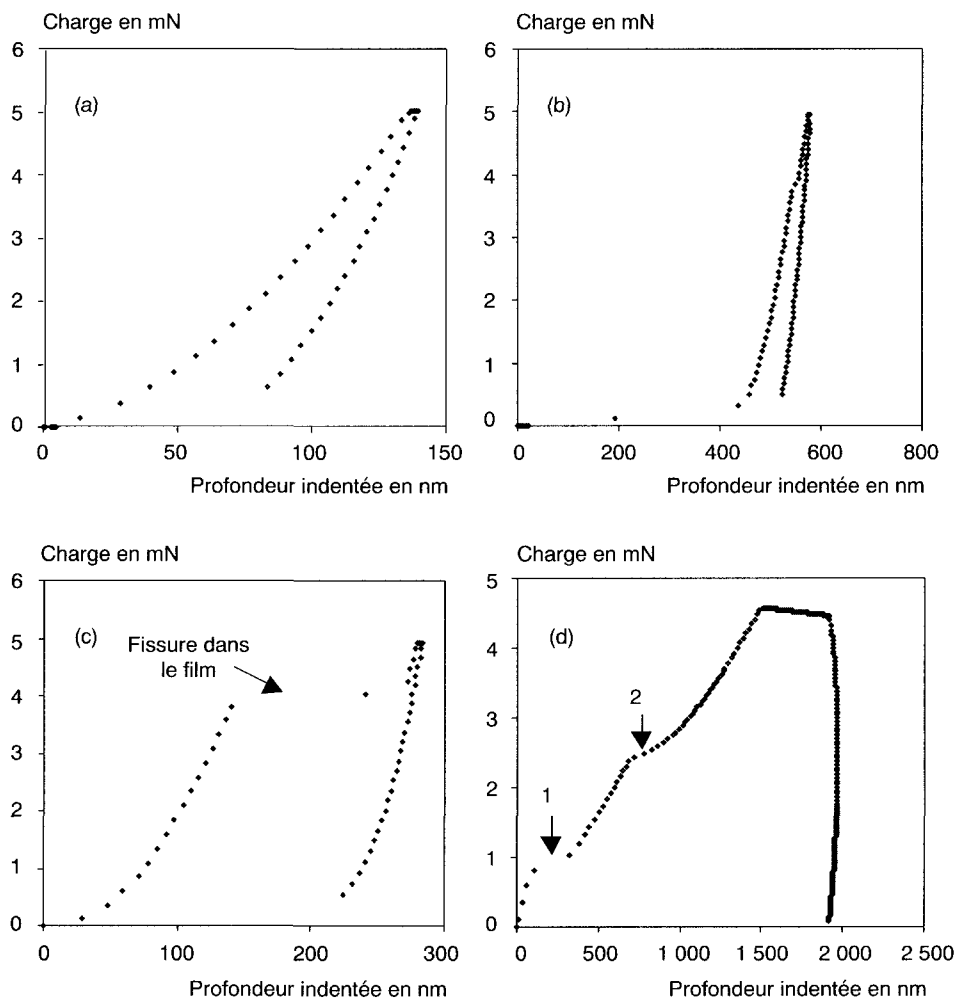


Fig. 2.45. Indentation d'une couche de carbure d'azote déposée sur un substrat de silicium. En (a) : indentation « normale ». En (b) : on observe que la pointe de l'indenteur a « coupé » le film en le repoussant et l'on a indenté seulement le silicium. En (c) : on observe l'apparition d'une fissure dans l'épaisseur du film, et en (d) : on a la formation d'une fissure dans le film (1), comme dans le cas précédent (rupture cohésive), suivie par la formation de fissures (2) à l'interface (délamination). (H. Pelletier, ENSAIS-LMCM).

« intrinsèque » de l'interface non influencée par les défauts de fabrication qui apparaissent à plus grande échelle. Ces modèles tiennent compte des « modes » d'indentation, selon que le pénétrateur traverse ou non la couche.

Qu'apporte la nanoindentation ?

La pointe du nanoindenteur se comporte comme une microsonde mécanique capable potentiellement de donner des informations en continu sur les structures traversées (couche mince/substrat, systèmes multicouches, couche « enterrée » par implantation ionique...). Cet usage a été prévu dès la mise au point de la nanoindentation (on trouvera des références bibliographiques dans l'article de Pharr *et al.*⁽⁵⁰⁾).

L'analyse est basée sur l'interprétation des courbes déchargement-déplacement et sur l'évolution de la surface après retrait de l'indenteur ; cette technique est indispensable pour mesurer les caractéristiques mécaniques (E , ν et H) des couches et du substrat mais son application requiert un accompagnement par une modélisation soignée⁽⁵¹⁾⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾.

La figure 2.45 donne un exemple d'application sur des couches de carbure d'azote C_3N_4 (plus vraisemblablement C_xN_y) obtenues par ablation laser sous atmosphère de méthane*. Ces couches sont déposées sur du silicium. Le carbure d'azote a des propriétés mécaniques très élevées : sa dureté varie entre 6 et 12 GPa selon les conditions de dépôts. Par nanoindentation on peut mettre en évidence divers défauts : manque d'adhérence, rupture cohésive, délamination.

(50) Pharr G.M. et Oliver W.C., Measurement of thin film mechanical properties using nanoindentation, *MRS Bull.* (juillet 1992) 28-33.

(51) Page T.F. et Hainsworth S.V., Using nanoindentation techniques for the characterization of coated systems : a critique, *Surf. Coat. Techn.* **61** (1993) 201-208.

(52) Page T.F. et Whitehead A.J., Nanoindentation studies of thin film coated systems, *Thin Solid Films* **220** (1992) 277-283.

(53) Page T.F., Hainsworth S.V. et Bartlett T., The nanoindentation response of systems with thin hard carbon coatings, *Thin Solid Films* **236** (1993) 214-218.

* Dépôt effectué au laboratoire de Ion N. Mihailescu, Institut de physique atomique, Bucarest.

Tribologie : frottement et usure des surfaces

*« La tribologie est-elle vraiment un facteur de progrès,
compte tenu de ceux réalisés,
tant sur les matériaux que sur les lubrifiants ? »*

Question fondamentale des années soixante-dix⁽¹⁾.

À travers la tribologie, selon la définition actuelle de ce terme, on s'intéresse à l'adhésion et à l'adhérence, au frottement sec et à l'usure des surfaces. La lubrification fait partie de la tribologie mais, dans cet ouvrage consacré aux surfaces, nous n'en aborderons que quelques notions destinées à en montrer la complémentarité avec les traitements de surface.

1. Contact et frottement entre solides

1.1. Contact entre surfaces

1.1.1. Contact élastique – modèle de Hertz

Tout contact provoquant une petite déformation **élastique** des matériaux s'appelle un contact « hertzien ». Lorsque deux sphères sont en contact, le point de contact se transforme en disque ; ce point se transforme en bande lorsqu'il s'agit de deux cylindres.

Les matériaux en contact, 1 et 2, sont caractérisés par leurs modules d'élasticité, E_1 et E_2 , et par leurs coefficients de Poisson, ν_1 et ν_2 . En toute logique, il faut tenir compte de la déformation des deux matériaux mais on montre qu'on peut ramener l'étude à celle du contact entre un matériau plan infiniment rigide et un matériau déformable possédant un module d'élasticité composite E^* défini par :

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_1^2}{E_1} + \frac{1 - \nu_2^2}{E_2} \right)^{-1} \quad (3.1)$$

(1) Lefèvre R., La tribologie, problèmes et techniques qu'englobe ce terme, en ce qui concerne, en particulier, l'entretien, *Rev. Métall. Cah. Inf. Tech.* (1972) 589-605.

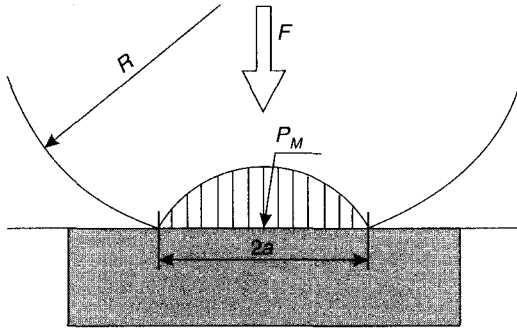


Fig. 3.1. Déformation et pression dans un contact hertzien.

Ainsi le contact de deux sphères de rayons R_1 et R_2 se ramène au contact d'un plan indéformable et d'une sphère de rayon composite R :

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (3.2)$$

Si F est la force appliquée, on trouve que le rayon, a , du disque de contact est donné par :

$$a = \left(\frac{3 FR}{4 E^*} \right)^{1/3} \quad (3.3)$$

La pression de contact est maximale au centre du disque et vaut :

$$P_m = \frac{3F}{2\pi a^2} \quad (3.4)$$

Dans le cas d'un contact entre cylindres, on trouve une pression maximale linéique donnée par :

$$P_m = \frac{2F}{\pi a} \quad (3.5)$$

L'analyse de la distribution des contraintes a été effectuée par Hertz puis par Huber et Fuchs, on trouvera les bases de cette analyse dans les ouvrages traitant de la mécanique des systèmes⁽²⁾ ; les contraintes principales (σ) sont plus élevées en surface, par contre le cisaillement maximum (τ) se situe sous la surface, à une profondeur dépendant de la géométrie. En ce point appelé **point de Hertz** apparaissent les premières déformations plastiques (Fig. 3.2, haut).

Si maintenant on ajoute un glissement au roulement pur, il apparaît une composante tangentielle qui modifie la répartition des contraintes et change la profondeur du point de Hertz qui peut même venir en surface (Fig. 3.2, bas).

(2) Par exemple : Aubin M. *et al.*, *Systèmes mécaniques* (Dunod, Paris, 1992).

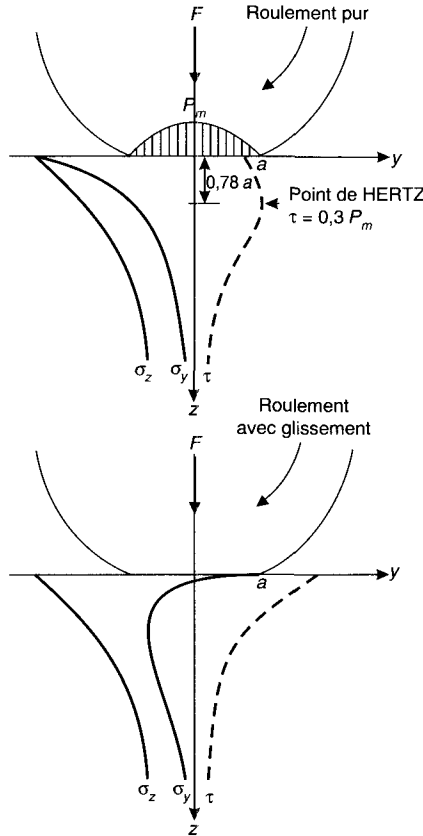


Fig. 3.2. Contact cylindrique : en haut, roulement pur, en bas, roulement avec glissement.

Ceci est vérifié par l'observation de la distribution des fissures caractéristiques des pièces travaillant en fatigue superficielle (Sect. 2.4 de ce chapitre).

En augmentant la pression de contact on passe dans le domaine élastoplastique⁽³⁾ et le modèle de Hertz n'est plus valable.

1.1.2. Contact élastoplastique et rugueux

Bien avant d'atteindre « macroscopiquement » le domaine plastique on a déjà obtenu une plastification « microscopique » au niveau des pics de rugosité.

(3) Johnson K.L., *Contact mechanics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1989).

Divers modèles ont été proposés, en particulier par Greenwood et Williamson⁽⁴⁾ : ces auteurs ont considéré une surface constituée d'aspérités sphériques de même rayon de courbure et dont la distribution des hauteurs est décrite par une loi ; nous reviendrons sur ce modèle dans la section suivante. D'autres modèles introduisent des variantes qui sont fondées sur une autre description de la rugosité⁽⁵⁾.

Il existe des outils de calcul⁽⁶⁾ permettant de modéliser à peu près toutes les formes de contact mais le problème est de décrire la rugosité (et de savoir mesurer les paramètres utilisés dans la description), ce qui ramène au chapitre précédent.

Ainsi, une approche consiste à remplacer la surface rugueuse par une surface conforme équivalente. Par exemple, le modèle de Brachotte *et al.*⁽⁷⁾ décrit la rugosité par des microfacettes repérées par leurs orientations spatiales et on regroupe ces microfacettes par valeurs d'angularité croissante de manière à former une surface gauche qui peut être un ellipsoïde de révolution. On peut alors appliquer le modèle de Hertz à la surface équivalente.

Lorsque la rugosité répond aux critères de la géométrie fractale⁽⁸⁾⁽⁹⁾ on peut utiliser un modèle qui permet de calculer la distribution des contacts. D'autres modèles sont basés sur les méthodes de l'analyse spectrale⁽¹⁰⁾.

Sur le plan physique, on retiendra qu'on va dépasser facilement la limite d'élasticité du matériau au niveau des aspérités en contact. Les films d'oxydes peuvent se rompre et les surfaces deviennent réactives. Ceci peut conduire à des adhérences. Finalement il devient difficile, pour étudier le frottement, de séparer l'effet de l'augmentation des aires de contact par déformation des aspérités de celui des adhérences.

(4) Greenwood J.A. et Williamson J.B.P., Contact of nominally flat surfaces, *Proc. Roy. Soc. A* **295** (1966) 300-319.

(5) McCool J.I., Comparison of models for the contact of rough surfaces, *Wear* **107** (1986) 37-60.

(6) Sayles R.S., Basic principles of rough surface contact analysis using numerical methods, *Tribol. Intern.* **29** (8) (1996) 639-650.

(7) Brachotte S., Quiniou J.F., Silvy J. et Roques-Carmes C., *Notion de surface conforme équivalente appliquée à la topographie de surface dans le but d'une approche prévisionnelle de l'usure*, Journées d'études de la Société tribologique de France, Nancy, 1995, J. von Stebut, Ed. (SIRPE, Paris, 1996), pp. 116-124.

(8) Majumdar A. et Brushan B., Fractal model of elastic-plastic contact between rough surfaces, *J. Tribol.* **113** (1991) 1-11.

(9) Zahouani H., Vargiolu R., Kapsa P.H., Loubet J.L. et Mathia T.G., *Incidence de l'échelle d'analyse des surfaces rugueuses en tribologie. Apport du modèle fractal*, Journées d'études de la Société tribologique de France, Nancy, 1995, J. von Stebut, Ed. (SIRPE, Paris, 1996), pp. 83-96.

(10) Ju Y. et Farris T.N., Spectral analysis of two-dimensional contact problems, *Trans. ASME* **118** (1996) 320-328.

1.2. Introduction au frottement

Le frottement est une « résistance » freinant tout mouvement relatif entre deux corps :

- les deux corps sont solides : frottement solide
 - **glissement** (*sliding*),
 - **roulement** (*rolling*),
 - combinaisons de glissement/roulement, pivotement ;
- un des corps est un fluide : frottement fluide.

De tout temps les hommes ont essayé de contrôler le frottement, soit pour le réduire (transport de pierres monumentales), soit pour l'utiliser (allumage du feu, blocage des cordages sur un navire). Le problème de la réduction du frottement est toujours d'actualité car 1,6 % du produit national brut des pays industrialisés est ainsi dissipé sous forme de perte d'énergie.

Lorsque deux solides frottent directement sans interposition d'un lubrifiant on parle de frottement sec. Ce type de frottement est très présent autour de nous : rails et roues des chemins de fer, balais et collecteurs de machines électriques, pantographes et caténares, freins, têtes de lecture et bandes magnétiques, la plupart des mécanismes utilisés dans l'espace...

Le frottement lubrifié peut faire appel à des lubrifiants liquides ou visqueux (huiles, graisses) ou à des lubrifiants solides (graphite, bisulfure de molybdène...). On peut aussi conditionner une des surfaces pour la rendre autolubrifiante.

Dans tous les cas il est nécessaire d'essayer de bien comprendre les mécanismes du frottement sec de manière à adapter au mieux les traitements de surface lorsque la lubrification est difficile ou impossible. Le frottement sec ne manque jamais de se manifester en cas de panne de lubrification ou tout simplement lors des démarrages de certains mécanismes.

1.2.1. Frottement sec

La première étude sur le frottement est due à Léonard de Vinci (1452-1519) et à ses contemporains ; elle se résume sous forme de deux lois :

- La force de frottement est indépendante de l'aire apparente de contact.
- La force de frottement est proportionnelle au poids du corps déplacé sur le plan horizontal et plus généralement à la charge normale appliquée à la surface.

Le facteur de proportionnalité ou facteur de frottement, μ , avait été trouvé égal à 0,25. Cette étude restera enfouie pendant plusieurs siècles dans les carnets de Léonard de Vinci et c'est Guillaume Amontons (1663-1705) qui, en s'intéressant au travail des polisseurs de miroirs, va redécouvrir en 1699 les lois du frottement et trouver un facteur de frottement de 0,33. Ce facteur est alors considéré comme correspondant à l'effort nécessaire pour soulever les aspérités des surfaces rugueuses en contact.

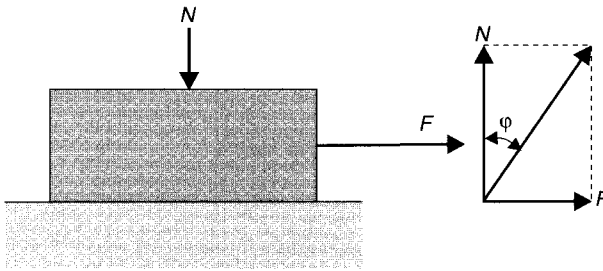


Fig. 3.3. Facteur de frottement basé sur la proportionnalité entre la charge normale N et la force de frottement F nécessaire pour déplacer le solide.

Le terme reliant deux grandeurs proportionnelles est un **coefficient** ou un **facteur**. Le vocabulaire ISO impose d'utiliser le mot coefficient pour un terme correspondant à un nombre avec une dimension et facteur pour un terme sans dimension. Par conséquent on doit désormais parler de « facteur de frottement » et on devrait parler de « facteur de Poisson »... Puisse le lecteur se souvenir que le mécanisme du frottement dépend de plusieurs facteurs... dont le facteur de frottement !

Charles-Augustin Coulomb (1736-1806) est bien connu pour ses travaux sur la mesure des charges électriques (balance de Coulomb) mais il s'est aussi intéressé aux lois du frottement à travers le lancement des bateaux et, après avoir confirmé les deux lois précédentes, il en a introduit une troisième :

- Le facteur de frottement est indépendant de la vitesse de glissement.

Toutefois, on observe que la force nécessaire pour mettre un corps en mouvement (facteur de frottement statique, μ_s , ou facteur d'adhérence) est supérieure à la force pour maintenir le mouvement (facteur de frottement dynamique, μ_d).

Au cours de la première moitié du XX^e siècle, il apparut nécessaire d'affiner les lois d'Amontons-Coulomb, malgré les progrès de la lubrification ; on peut citer, non exhaustivement, les travaux de Bowden et Tabor⁽¹¹⁾ qui introduisent le rôle primordial de la déformation plastique des surfaces et ceux de Rabinowicz⁽¹²⁾ qui font intervenir l'énergie libre des surfaces.

Ainsi Bowden et Tabor considèrent que la force de frottement F est la somme de deux forces :

$$F = F_R + F_l \quad (3.6)$$

F_R = force pour « rompre » les adhérences,

F_l = force de déformation nécessaire pour « labourer » les aspérités.

(11) Bowden F.P. et Tabor D., *The friction and lubrication of solids* (Clarendon Press, Oxford, 1950) et *Friction et Lubrification* (Dunod, Paris, 1959).

(12) Rabinowicz E., *Friction and wear of materials* (John Wiley and Sons, New York, 1965).

Cette théorie induit deux remarques :

- les forces d'adhérence doivent augmenter en fonction du temps car, lorsqu'on est en régime de frottement dynamique, ces forces n'ont pas le temps de s'établir ;
- la prise en compte des aspérités fait intervenir une notion d'aire « réelle » des contacts des matériaux A_r , petite devant l'aire apparente, A_a , et qui augmente avec la charge en suivant les lois de l'élasticité et de la déformation plastique.

Pour cisailer les adhérences, il faut exercer une force :

$$F_R = A_r \tau \tag{3.7}$$

la contrainte de cisaillement, τ , est constante pour tout le matériau.

L'aire de contact « réelle » est liée à la charge par :

$$N = P_m A_r \tag{3.8}$$

P_m est la pression moyenne dans le contact, limitée par la déformation plastique, d'où :

$$\mu_s = \frac{F_R}{N} = \frac{A_r \tau}{P_m A_r} = \frac{\tau}{P_m} \tag{3.9}$$

Le modèle de Bowden et Taylor apporte une ouverture sur le rôle de la surface de contact (rugosité) et son évolution avec la charge (déformation élastoplastique) ainsi que sur la notion d'adhérence (forces d'adhérence, rôle de l'état physico-chimique de la surface).

Le rôle de la rugosité et celui de sa distribution ont été pris en compte par Archard⁽¹³⁾ et par Greenwood et Williamson⁽⁴⁾. En particulier, ces derniers auteurs ont utilisé des modèles simples de rugosité : hauteurs des aspérités distribuées selon une loi exponentielle ou selon une loi gaussienne d'écart type σ , sommets des aspérités sphériques de même rayon β . On trouve que l'aire totale de contact est proportionnelle à la force d'appui (en augmentant la pression on augmente proportionnellement le nombre des **points de contact** (*spots*) dont l'aire moyenne reste constante.

Dans le cas de la distribution gaussienne, Greenwood et Williamson ont introduit un indice de plasticité, ψ , qui indique sous quelles conditions les aspérités commencent à se déformer plastiquement* :

$$\psi = \left(\frac{E}{(1-\nu^2)H} \right) \left(\frac{\sigma}{\beta} \right)^{1/2} \tag{3.10}$$

où H est la dureté ; la première parenthèse décrit les propriétés du solide déformable, la deuxième contient les paramètres de la rugosité utilisés dans le modèle.

(13) Archard J.F., Elastic deformation and the laws of friction, *Proc. Roy. Soc. A* **243** (1957) 190-205.

* Dans cette expression, on considère que la surface étudiée est en contact avec une surface beaucoup plus rigide, sinon il faut utiliser le module composite E^* .

Pour les surfaces usinées on a $\Psi > 1$ et l'application du modèle montre que les aspérités sont déformées plastiquement même pour des charges faibles.

Finalement, que la déformation soit élastique ou plastique, l'aire de contact est indépendante de la taille apparente des solides mais reste proportionnelle à la force d'appui ; pour permettre le mouvement relatif, on doit cisailer les matériaux aux interfaces. Toutes ces constatations vont dans le sens des lois d'Amontons et on pourrait en rester là en reprenant à notre compte la citation de la référence⁽¹⁾. Effectivement on observe peu d'évolution des modèles dans les années soixante-dix mais on constate une intense reprise des recherches à partir des années quatre-vingts. Elle est imposée par les développements de la technologie : mécanismes impossibles à lubrifier (par exemple utilisation dans l'espace), stockage de données sur les bandes magnétiques et les disques... On cherche à expliquer les phénomènes macroscopiques à partir des comportements étudiés à l'échelle nanométrique grâce à la mise au point d'outils comme le microscope à effet tunnel, le microscope à force atomique et le microscope à force latérale (voir Chap. 5, Sect. 2.3). Nous aborderons ces nouvelles approches du frottement dans la section 1.3.

Cas particulier du frottement de roulement

Pour faire rouler une sphère reposant sur une surface plane et supportant une charge N , il faut exercer une force horizontale :

$$F = \mu_R N \quad (3.11)$$

μ_R = facteur de frottement de roulement.

Le facteur de frottement statique de roulement est pratiquement égal au facteur dynamique de roulement (ordre de grandeur de μ_R : 0,002).

Reynolds a montré que le roulement pur n'existe pas et qu'il s'accompagne toujours d'un très faible glissement dû à la déformation différentielle de la bille et du plan ; pendant le mouvement il y a mise en compression en A et relâchement de la compression en B .

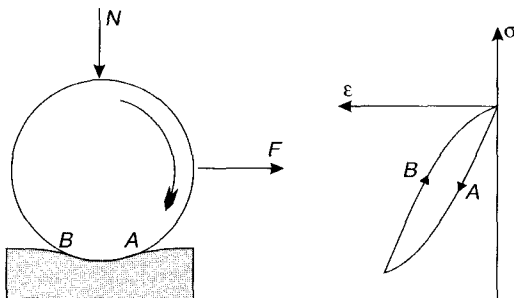


Fig. 3.4. Origines du frottement de roulement.

En raison de l'amortissement, même faible, introduit par le matériau, on décrit des cycles d'hystérésis sur la courbe contrainte-déformation, les pertes sont proportionnelles à l'aire de ces cycles. Dans le cas des roulements à billes, on s'approche du roulement pur mais pour les engrenages et cames on est en présence d'une combinaison de roulement et de glissement.

1.2.2. Frottement lubrifié

Il y a présence d'un film fluide entre les surfaces en mouvement ; ce film peut être créé artificiellement par injection du fluide entre les deux surfaces en mouvement, à l'aide d'une pompe (lubrification hydrostatique), ou peut s'établir spontanément sous l'effet du mouvement si la géométrie de surface, les vitesses relatives et la viscosité du fluide le permettent (lubrification hydrodynamique). Selon le cas on distingue trois régimes de fonctionnement (Fig. 3.5) :

- en (a) on est en régime hydrodynamique et même en régime élastohydrodynamique si la pression du fluide est suffisante pour provoquer des déformations locales des solides en contact ;
- en (b) on est en régime partiel ou mixte : il peut y avoir frottement sur certaines saillies de rugosité ; on parle de lubrification onctueuse ;
- en (c) on est en régime limite : le film lubrifiant n'est plus suffisant pour séparer les surfaces en mouvement mais il y a toujours une couche limite accrochée aux surfaces grâce aux additifs contenus dans le lubrifiant.

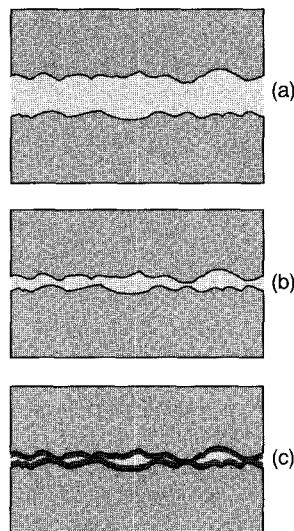


Fig. 3.5. Les régimes de lubrification.

À chacun des régimes (a), (b) et (c), on peut rattacher un facteur de frottement : au démarrage on passe de (c) à (a) (sauf dans le cas de la lubrification hydrostatique) comme le montre le diagramme de Stribeck (Fig. 3.6).

Outre les lubrifiants fluides, il existe des lubrifiants solides dont la propriété est de former des lamelles adhérant fortement à la surface et de donner un très faible facteur de frottement (graphite, bisulfure de molybdène). Les lamelles comblent les irrégularités de surface.

On remarque que pour les très petites vitesses, seuls les traitements de surface et les lubrifiants solides peuvent assurer la protection des surfaces. D'une manière générale, le lubrifiant seul ne peut assurer la totalité de cette protection et la solution résulte de la combinaison lubrification-adaptation des surfaces.

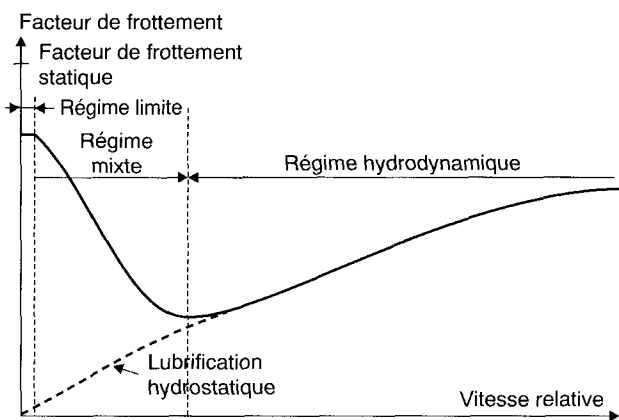


Fig. 3.6. Diagramme de Stribeck.

1.2.3. Mouvement saccadé

Le **mouvement saccadé** (*stick-slip*), appelé familièrement « broutage », correspond à l'apparition d'oscillations de relaxation dans un système mécanique insuffisamment rigide, par alternance entre le frottement statique et le frottement dynamique.

Sur la figure 3.7, à gauche, on a représenté un patin appuyant avec une force N sur une surface en mouvement ; ce patin est retenu par un ressort (ce montage pourrait être comparé à un hypothétique frein à disque dont l'étrier manquerait de rigidité). Lorsque le patin est en A, il est entraîné par la force de frottement F ; simultanément le ressort s'allonge et la force de rappel augmente alors que le facteur de frottement décroît depuis sa valeur statique vers sa valeur dynamique. En B le patin « décroche » et revient en A et ainsi de suite.

Dans les instruments de musique à cordes frottées, le mouvement saccadé provoque des vibrations de torsion des cordes, vibrations qui excitent à leur tour

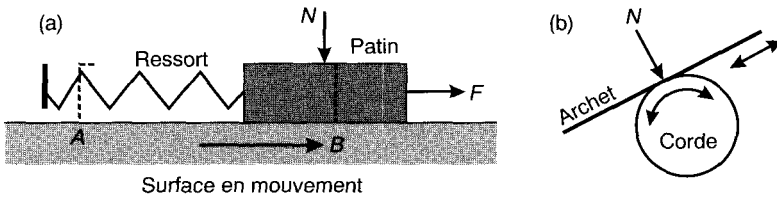


Fig. 3.7. (a) : mouvement saccadé provoqué par un patin dont la liaison avec le bâti est insuffisamment rigide ; (b) : obtention de vibrations de torsion dans une corde de violon.

les modes vibratoires longitudinaux et transversaux de ces cordes. C'est encore le mouvement saccadé qui fait « chanter » un verre de cristal lorsqu'on frotte un doigt mouillé sur son bord.

Pour éviter les vibrations, il faut agir sur la rigidité du système ou essayer d'amortir les vibrations (amortisseurs placés sur les disques d'embrayage). Au niveau des matériaux, il faut chercher à introduire un élément du couple tribologique dont le facteur de frottement statique et le facteur de frottement dynamique sont peu différents : carbone, polyamides, polytétrafluoréthylène...

1.3. De la nanotribologie à la macrotribologie

1.3.1. Les inconnues du frottement

Le modèle de Bowden et Tabor et les nombreuses expressions semi-empiriques qui en dérivent apportent quelques réponses pratiques aux problèmes de frottement mais bien des questions fondamentales restent en suspens, entre autres :

- Quelle est l'origine du frottement statique ? Comment se fait le passage du frottement statique au frottement dynamique ? Comment intervient la vitesse de déplacement ?
- Quel est le rôle de la rugosité ? Comment varie le facteur de frottement avec rugosité ?
- Quel est le mécanisme de dissipation de l'énergie ?

Tous ces phénomènes se manifestent quels que soient les matériaux en présence ; depuis la fin des années quatre-vingts, les physiciens tentent de les relier aux études effectuées sur les tremblements de terre car la tectonique des plaques fait aussi intervenir facteur de frottement et rugosité des roches⁽¹⁴⁾. Les modèles correspondants suggèrent que la dynamique sismique peut être essentiellement due à des effets déterministes non linéaires. C'est dans ce contexte que se font les nouvelles études du frottement.

(14) Scholz C.H., *The mechanics of earthquakes and faulting* (Cambridge University, Cambridge, 1990).

Une part importante des travaux est consacrée à la détermination de l'évolution des aires et du nombre des contacts avec la pression, soit par le calcul grâce au perfectionnement des mesures de rugosité et des méthodes numériques⁽¹⁵⁾, soit par l'observation directe⁽¹⁶⁾. Le modèle de Greenwood et Williamson⁽⁴⁾ reste généralement valable tant que la déformation plastique n'est pas trop importante. D'autres auteurs ont repris des études expérimentales en considérant le système dynamique complet : patin, piste et rigidité du mécanisme d'entraînement ; un tel système peut être stable ou instable selon les valeurs des paramètres. La théorie des systèmes dynamiques donne un éclairage nouveau sur ces changements de régime ; en Annexe B nous donnons quelques éléments préparant à une étude ultérieure de cette théorie.

La figure 3.8 montre les principes du montage utilisé par Heslot, Baumberger, Caroli *et al.*⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ :

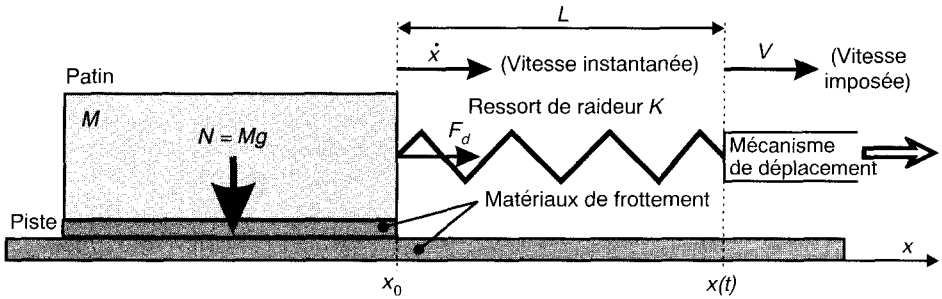


Fig. 3.8. Montage expérimental pour l'étude du frottement : un ressort de raideur K tire un patin de masse M sous l'action d'un mécanisme qui se déplace à la vitesse V imposée par l'opérateur ; il est possible de changer de ressort pour faire varier K . Un capteur de déplacement permet de mesurer en continu l'élongation du ressort et de déterminer la force dynamique, F_d , appliquée au patin ainsi que la vitesse instantanée \dot{x} de ce patin.

Rappelons que la raideur, K , d'un ressort donne la relation entre sa variation de longueur ΔL et une variation de charge ΔF : $K = \Delta F / \Delta L$. La raideur s'exprime en N.m^{-1} .

(15) Ju Y. et Farris T.N., Spectral analysis of two-dimensional contact problems, *J. Tribol.* **118** (1996) 320-328.

(16) Dieterich J.H. et Kilgore B.D., Imaging surface contacts : power law contact distribution and contact stresses in quartz, calcite, glass and acrylic plastic, *Tectonophys.* **256** (1996) 219-239.

(17) Heslot F., Baumberger T., Perrin B., Caroli B. et Caroli C., Creep, stick-slip, and dry-friction dynamics : experiments and a heuristic model, *Phys. Rev. E* **49** (1994) 4973-4988.

(18) Caroli C. et Velicky B., Dry friction as an elasto-plastic response : effect of compressive plasticity, *J. Phys. I France* **7** (1997) 1391-1416.

(19) Baumberger T., Contact dynamics and friction at a solid-solid interface : material versus statistical aspects, *Solid State Commun.* **102** (1997) 175-188.

Les auteurs ont choisi d'effectuer leurs expériences sur du bristol ; ce carton, constitué de fibres régulières de cellulose de 10 μm de long, présente une structure avec une bonne isotropie et ne se dégrade pas pendant le frottement.

On admet que l'interface vérifie le modèle de Greenwood (interface multiconacts : le nombre de contacts, N_c , est généralement suffisamment grand pour permettre une approche statistique bien que l'aire réelle de contact reste très faible devant l'aire apparente).

En dynamique des systèmes, on représente un état par un point dans un espace à n dimensions si le système est décrit par n variables (diagramme de phases). Ici les variables pertinentes sont la raideur réduite $k = K/N$ et la vitesse imposée V (Fig. 3.9).

Le plan du diagramme est séparé en deux régions : pour les grandes valeurs de k et/ou de V on est en régime de **glissement stable** alors que pour les faibles valeurs de ces paramètres on obtient un **mouvement saccadé**. La partie (a) de la figure montre l'évolution de l'élongation du ressort (qui correspond à la force appliquée au patin) en fonction du temps, au voisinage du passage du régime stable au régime instable. La séparation AB correspond à une « bifurcation de Hopf » (voir Annexe B).

Dans le domaine de glissement stable, on peut mesurer le facteur de frottement dynamique, μ_d . Ce facteur diminue lorsque V augmente et peut être décrit par :

$$\mu_d(V) = a_v - b_v \ln(V / V_0) \quad (3.12)$$

En étudiant les transitoires résultant d'un saut de vitesse ou d'un arrêt brutal on constate que le déplacement persiste sur une longueur D_0 de l'ordre du micromètre, qui semble correspondre à une distance perturbée par l'histoire dynamique antérieure du système : on a une « mémoire » du contact.

Le facteur de frottement statique, μ_s , dépend de la durée initiale du contact avant glissement. La force pour atteindre le seuil de déplacement augmente avec cette durée initiale (loi logarithmique) ; ce phénomène de « vieillissement des contacts » est très général et a aussi été observé avec les métaux, les roches et les polymères vitreux.

Lorsqu'on applique un échelon de vitesse sur un système au repos, on constate que le passage au glissement dynamique est précédé d'un mouvement lent de fluage déjà observé dans l'étude de la mécanique des roches et appelé « précurseur du glissement », partie (c) de la figure 3.9. La partie (b) de la figure montre qu'on peut obtenir des régimes oscillants parfaitement stables qui peuvent être exploités pour étudier les paramètres du système.

La ligne pointillée EF marque la limite pour laquelle l'inertie du patin devient prépondérante par rapport au fluage. À droite de cette ligne, le passage du domaine de glissement stable au domaine de glissement saccadé se fait dans le domaine approximatif BCD. Ce changement avec hystérésis, grande sensibilité au bruit et parfois apparition de salves d'oscillations correspond à une « bifurcation inverse ».

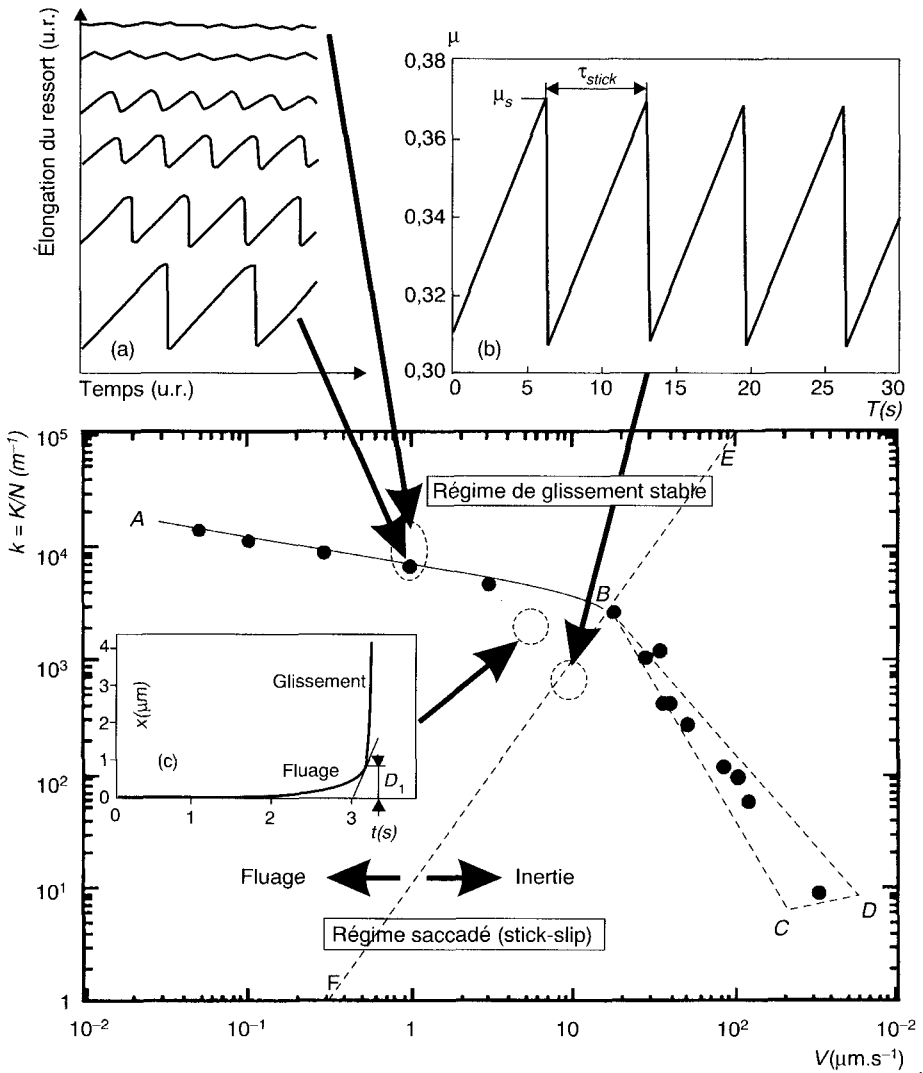


Fig. 3.9. Diagramme de phases du système dynamique correspondant à la figure 3.8 ; les variables sont la raideur réduite $k = K/N$ et la vitesse de déplacement imposée V . L'encart (a) montre le passage du régime stable au régime dynamique et *vice versa*, l'encart (b) montre un exemple de régime oscillant stable et l'encart (c) montre le fluage précurseur du déplacement.

Ce travail, outre le fait qu'il montre l'intérêt des études sur des systèmes dynamiques, apporte ou confirme les informations suivantes :

- l'adhésion des microcontacts se renforce lentement avec le temps de maintien sous charge (loi logarithmique) : c'est le vieillissement des contacts ;

- ce renforcement est « actif » pendant la durée de vie d'un contact. Ce contact « meurt » au bout d'une distance de glissement supérieure à D_0 ;
- selon la vitesse de déplacement on peut définir un « âge moyen des contacts », $\Phi = D_0/V$; Φ diminue avec V , ce qui explique pourquoi μ_d diminue aussi ;
- dans un régime dynamique, avec une vitesse suffisante, la population des contacts actifs est renouvelée en permanence ;
- le nombre des contacts actifs étant limité, la probabilité de retrouver un contact ayant déjà « servi » est faible.

1.3.2. Modèles et expériences à l'échelle nanométrique

Pour essayer de comprendre les mécanismes de dissipation de l'énergie lors du frottement, des chercheurs ont essayé de comprendre les phénomènes à l'interface « atomique » à l'aide de modèles plus ou moins compliqués ; un exemple simple, proposé par McClelland⁽²⁰⁾⁽²¹⁾ est présenté sur la figure 3.10 :

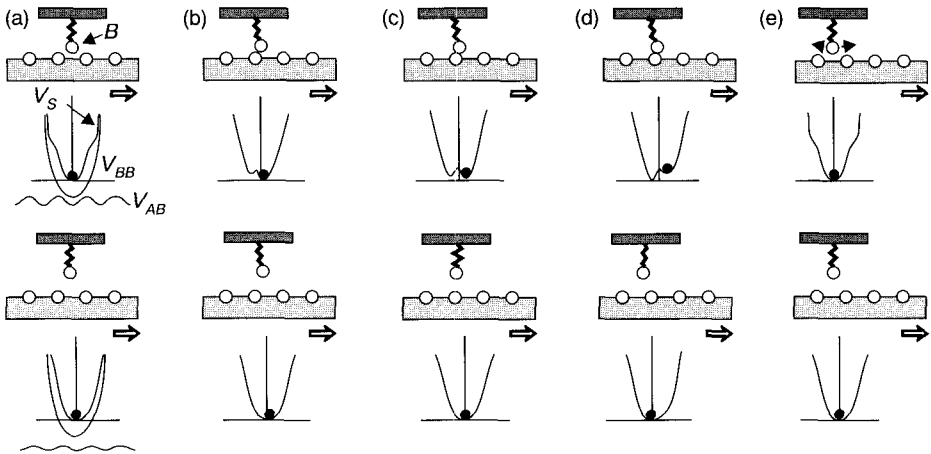


Fig. 3.10. Modèle (valable à 0 K) considérant le cas d'un atome unique, relié à son réseau par un ressort, et « frottant » sur une rangée d'atomes antagonistes (Réf.⁽²⁰⁾). Les figures (a) à (e) montrent la succession des étapes dans le cas d'une force d'interaction forte (dessins du haut) et faible (dessins du bas) (tous droits réservés).

(20) McClelland G.M., dans *Adhesion and Friction*, M. Grunze et H.J. Kreuzer, Eds. (Springer, Berlin, 1990), p. 1.

(21) Singer I.L., Friction and energy dissipation at the atomic scale : a review, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (5) (1994) 2605-2616.

L'atome B est en équilibre sous l'action du ressort et des forces exercées par les atomes en regard ; ces forces dérivent respectivement des potentiels V_{BB} et V_{AB} . Comme le substrat inférieur se déplace, le potentiel combiné d'interaction V_S change. Dans le cas de l'interaction forte (séquences du haut sur la Fig. 3.10), l'atome est d'abord repoussé à droite ; au-delà d'un demi-espacement atomique, il « décroche » et revient en arrière à gauche, réalisant l'équivalent atomique du mouvement saccadé. On peut en donner une interprétation énergétique en tenant compte de l'évolution du potentiel V_S ; la thermodynamique nous enseigne qu'un atome doit toujours se placer sur un minimum local des puits de potentiel. Dans l'étape (d), l'atome se place sur un minimum local métastable qui disparaît en (e) ; l'atome tombe au fond du minimum stable du puits. Le processus est irréversible et la différence d'énergie entre le minimum local et le minimum stable est perdue, elle est convertie en énergie de vibration quantifiée sous forme de phonons, puis finalement dissipée thermiquement dans le substrat.

Si l'interaction est plus faible (séquences du bas de la Fig. 3.10), le potentiel n'a plus de minimum local et l'atome reste à l'équilibre pendant son déplacement à travers un champ de force alternativement attractif et répulsif ; aucune énergie n'est alors dissipée et la force de frottement est nulle.

Sur un plan expérimental, Israelaschvili a mis au point des méthodes de mesure du frottement à l'échelle atomique⁽²²⁾ faisant appel à un **dispositif de mesure de la force** entre deux surfaces (*surface force apparatus* – SFA) dont le principe est présenté sur la figure 3.11.

Les dispositifs macroscopiques font appel à des systèmes multicontacts, les appareils nanoscopiques utilisent des systèmes monocontact constitués par des surfaces dépourvues de toute rugosité. On utilise du mica clivé qui permet d'obtenir des surfaces « atomiquement » planes de plusieurs cm^2 . Ce mica, métallisé sur sa face arrière, est courbé sur des cylindres croisés dont le rayon de courbure est de l'ordre de 2 cm ; on mesure la distance entre les cylindres en provoquant des interférences en lumière blanche qu'on analyse à l'aide d'un spectrographe. On peut mesurer une force ou appliquer une force déterminée à condition de la stabiliser par une contre-réaction.

Pour étudier le frottement atomique on peut également faire appel au microscope à force atomique latérale qui permet de mesurer la force nécessaire pour déplacer des atomes un par un (voir la Sect. 2.3.2 du Chap. 5). Tous ces dispositifs sont basés sur des leviers élastiques et, comme dans ce qui précède, il faut tenir compte de la raideur de ces leviers pour interpréter les résultats.

Certaines expériences conduisent à des résultats surprenants, par exemple :

- certaines molécules liquides n'ont pas le rôle lubrifiant qu'on leur prévoyait tout simplement parce qu'elles « engrenent » mécaniquement dans les lacunes des surfaces et qu'il faut alors les cisailer pour permettre le mouvement ;

(22) Brushan B., Israelaschvili J. et Landman U., Nanotribology : friction, wear and lubrication at the atomic scale, *Nature* **374** (1995) 607-616.

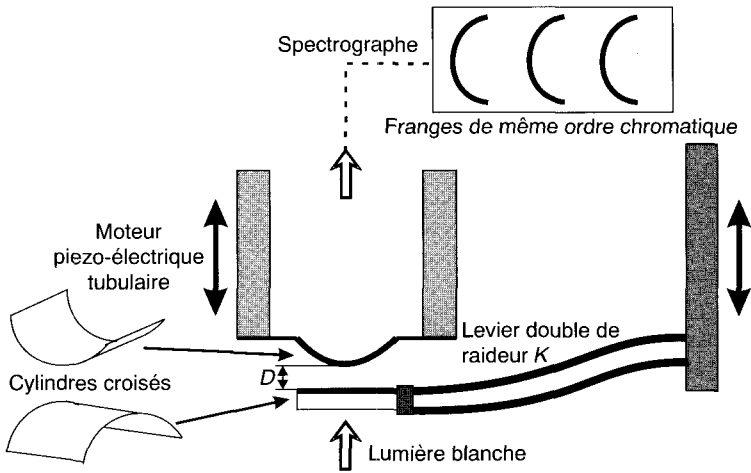


Fig. 3.11. Appareil permettant de mesurer la force entre deux surfaces constituées par des cylindres de mica croisés (SFA). On peut le faire fonctionner en présence de liquide pour étudier, par exemple, les propriétés d'un additif pour lubrifiant.

- le frottement peut être augmenté par une contribution « électrique » : l'effet d'attraction entre charges opposées lors du frottement entre isolants est prévisible mais le frottement lié à la résistance des électrons mobiles dans un matériau métallique lorsqu'ils sont entraînés par la surface opposée est plus surprenant⁽²³⁾.

1.3.3. Vers une réécriture des lois de Coulomb ?

Il n'est pas, à ce jour, encore possible de relier frottement macroscopique et frottement nanoscopique par des lois générales. Par chance, la formulation des lois de Coulomb reste globalement acceptable car la force de frottement est proportionnelle à l'aire réelle de contact qui elle-même est proportionnelle à la force normale, mais il faudra bien que les lois prennent en compte tous les paramètres liés au comportement des contacts : mode d'accrochage des surfaces, vieillissement des contacts, fluage des contacts, effet mémoire... il reste du travail à accomplir !

(23) Krim J., Les frottements à l'échelle atomique, *Pour la Science* **230** (1996) 54-60.

2. Principaux modes d'usure des surfaces

Nous nous proposons de poursuivre par l'examen des types les plus fréquents d'usure des surfaces, à l'exception de la corrosion pure dont les développements dépassent le cadre de cet ouvrage. La notion de fréquence de chaque type est spécifique d'une industrie donnée.

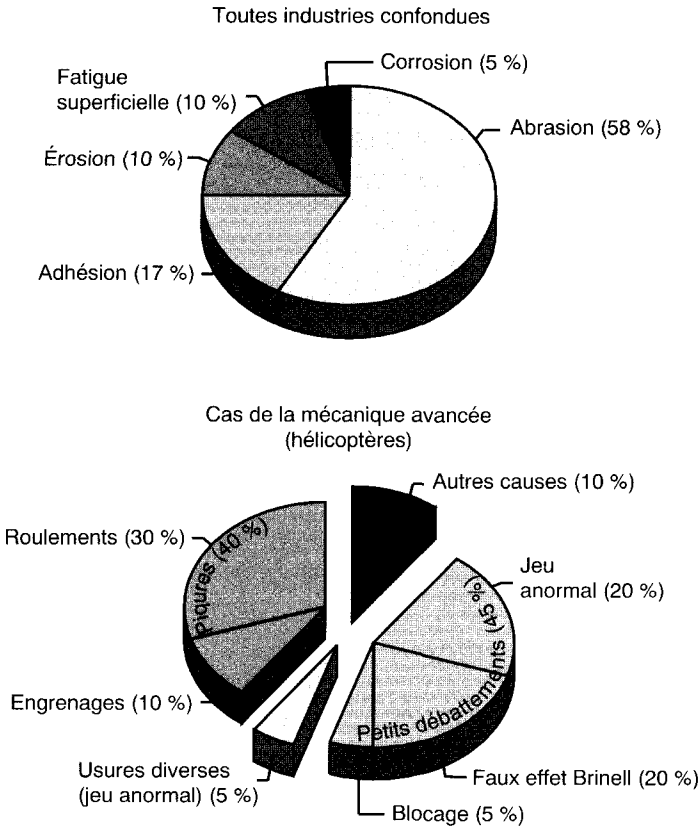


Fig. 3.12. Importance relative des différentes formes d'usure selon les domaines industriels.

Le tableau ci-après correspond à la classification la plus courante mais on pourra trouver quelques différences selon les auteurs ; ainsi, l'érosion est parfois classée avec l'abrasion mais il est préférable de la classer avec les autres formes d'érosion (fluides, cavitation...). Dans le domaine de l'usure on utilise beaucoup de termes anglo-saxons difficiles à traduire car ils ne représentent pas toujours exactement les mêmes phénomènes selon les auteurs.

L'usure est, avec la corrosion, un des terrains de choix pour l'ingénieur des surfaces. La synthèse que nous présentons ne peut être que très partielle étant donné l'ampleur du sujet^{(24) à (28)}.

Tableau 3.1. Principales formes d'usure.

Usure abrasive	à trois corps (<i>low stress</i>) à deux corps (<i>high stress</i>) coupe sous l'effet de chocs (<i>gouging</i>) meulage (<i>grinding</i>) polissage (<i>polishing</i>)
Usure adhésive (<i>scuffing</i>)	douce (<i>oxidative wear</i>) sévère avec grippage (<i>seizure</i>) galling
Corrosion induite par petits débattements (UIP – usure PEDEBA)	corrosion de contact ou corrosion de frottement (<i>fretting wear, fretting corrosion</i>) fatigue induite par la corrosion de contact (<i>fretting fatigue</i>) faux effet Brinell (<i>false brinelling</i>)
Usure par fatigue superficielle	piqûration (<i>pitting</i>) écaillage (<i>spalling</i>) formation de taches grises (<i>frosting</i>)
Usure par fatigue thermique	
Usure par érosion et cavitation	érosion par un fluide (<i>impingement erosion</i>) érosion par un fluide chargé (<i>slurry erosion</i>) érosion par gouttelettes liquides cavitation (<i>cavitation erosion</i>)
Corrosion sous frottement	dépassivation

(24) Rabinowicz E., *Friction and wear of materials* (John Wiley and Sons, New York, 1965).

(25) Suh N.P., *Wear* **44** (1977) 1-16.

(26) Ayel J., Les différentes formes tribologiques d'usure des surfaces métalliques, *Rev. Inst. Fr. Pét.* **XXXI** (3) (1976) 503-534 et (4) (1976) 703-727.

(27) Colin G., Les Mécanismes de l'usure et du frottement, *Trait. Therm.* **208** (1987) 79-86.

(28) Lévêque R., L'Amélioration de la résistance à l'usure par le couple matériaux-traitement superficiel, *Trait. Therm.* **214** (1987) 33-39.

2.1. Usure abrasive

2.1.1. Description et modèle

Une surface est rayée par un corps de dureté supérieure qui peut être la surface opposée ou des particules dures présentes. On observe des rayures, des griffures, l'arrachement de microcristaux, du polissage... Les particules peuvent être « enchâssées » ou « incrustées » dans la surface la plus tendre (abrasion à deux corps) ou bien « rouler » entre les surfaces (abrasion à trois corps). Les particules peuvent être étrangères ou issues de la dégradation des surfaces elles-mêmes (« écailles » par exemple).

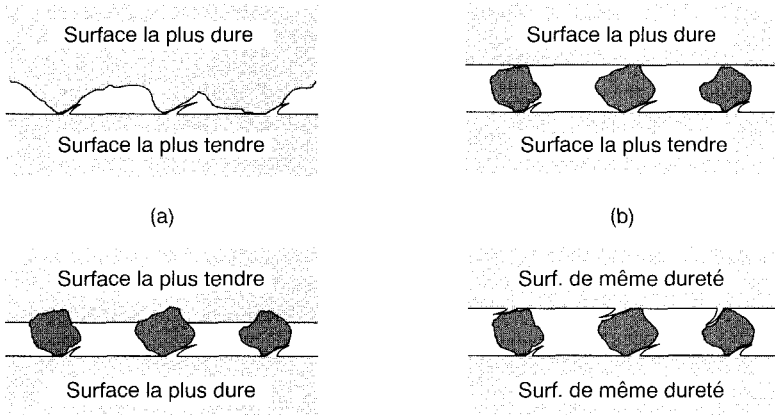


Fig. 3.13. Usure par abrasion : les particules peuvent être étrangères ou provenir de l'écaillage des surfaces. Ces particules peuvent être enchâssées dans la surface la plus tendre – abrasion à deux corps : (a), ou rouler entre les surfaces, dégradant soit l'une soit les deux – abrasion à trois corps : (b).

L'usure abrasive à deux corps provoque plus de dégâts que l'usure abrasive à trois corps. L'action des aspérités des grains abrasifs se fait par déformation plastique et par coupe.

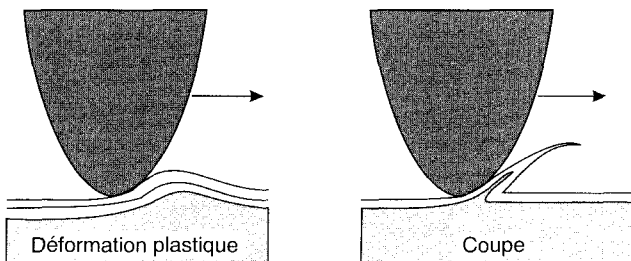


Fig. 3.14. Action d'une particule abrasive par déformation et coupe.

Si le grain abrasif est en contact avec une surface ductile on observe la formation d'un sillon plastique avec enlèvement de matière sous forme de microcopeaux primaires. La formation de ce sillon est accompagnée par la formation de deux rives ou bourrelets latéraux dont le détachement peut former des microcopeaux secondaires. Quand le matériau est ductile il y a prédominance de la déformation, quand le matériau est dur il y a prédominance de la coupe.

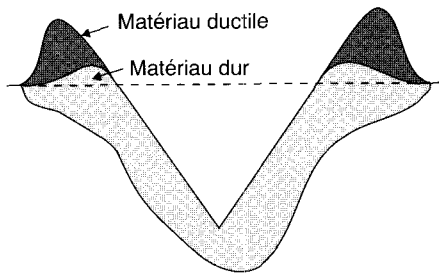


Fig. 3.15. Formation de bourrelets latéraux.

Quelques variantes :

- Abrasion sous l'effet de fortes pressions ou meulage (*grinding*) : c'est le mécanisme de dégradation des broyeurs de matériaux minéraux (broyeurs à boulets par exemple) ;
- abrasion-polissage : c'est une usure abrasive faisant intervenir des particules de l'ordre du micromètre (usure des têtes magnétiques, des rails de chemin de fer, des marches d'escaliers métalliques...) ;
- abrasion par enlèvement de métal par « coupe » sous l'effet de chocs importants (*gouging*) ; c'est, par exemple, le cas du sablage, de la dégradation des dents de pelles mécaniques...

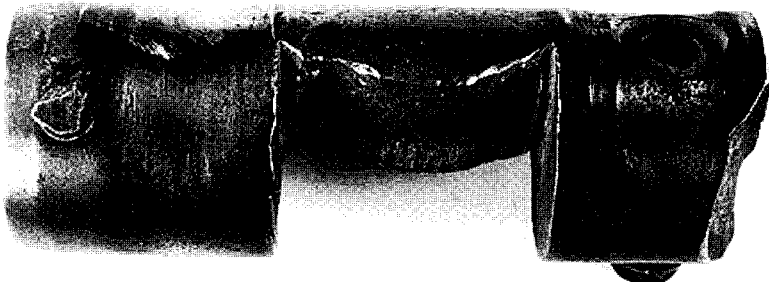


Fig. 3.16. Usure abrasive (sévère !) d'un axe de chaîne (cliché ENSAIS-LMCM).

2.1.2. Paramètres de l'usure abrasive

L'usure abrasive est due à la présence de particules dures qui peuvent soit provenir d'une pollution externe, soit résulter de la dégradation des surfaces par une autre cause, à laquelle il faut évidemment s'attaquer pour traiter le problème. En ce qui concerne la pollution externe des mécanismes, il est relativement facile de s'en affranchir par une étanchéité soignée et par l'emploi de filtres, tant sur les circuits hydrauliques que sur les circuits de lubrification.

En fait, il y a toujours coexistence des deux modes d'action (déformation et coupe), la part de la coupe restant en général assez faible (10 à 20 %). Cette proportion dépend des duretés relatives surface abrasée/abrasif ; pour un rapport allant de 0,8 à 1,3 l'abrasion par coupe est négligeable. Si le matériau est fragile, la rayure peut provoquer des effritements.

Il existe une relation directe entre la charge appliquée et l'importance de l'usure. Certains auteurs distinguent l'usure par *low stress abrasion*, qui correspond approximativement au mécanisme à trois corps et l'usure par *high stress abrasion*, qui correspond approximativement au mécanisme à deux corps avec déformation plastique car il faut une charge suffisante pour enlâcher les particules dures. L'usure abrasive augmente avec la taille (jusqu'à 100 μm) et le nombre des particules.

2.1.3. Usure abrasive et ingénierie des surfaces

En ce qui concerne les surfaces il faut augmenter la dureté superficielle sur une profondeur importante.

Dans le cas des alliages, l'usure dépend également de la microstructure qui doit contenir des précipités durs au sein d'une matrice suffisamment résistante pour qu'ils ne soient pas arrachés ; par exemple, dans le cas d'un acier on apportera un pourcentage important de phases dures (carbures, nitrures) dans une matrice de dureté au moins égale à 600 HV.

L'usure abrasive dépend de l'état de surface initial ; on doit avoir une rugosité aussi faible que possible ; la tenue est liée à la forme des saillies (arêtes vives, angles aigus) et à la hauteur relative de ces saillies par rapport au jeu (risque de traverser le film lubrifiant), le milieu ambiant peut jouer un rôle défavorable en facilitant la formation de particules plus dures par oxydation des microcraquelures.

On observe généralement une augmentation de l'usure abrasive avec la température par transformation défavorable des couches superficielles en oxydes durs ; on doit chercher à augmenter la tenue du matériau à cette oxydation.

Il existe des cas où l'usure abrasive est provoquée comme dans le polissage métallographique : on cherche alors à favoriser la coupe en minimisant la déformation (écrouissage superficiel) ; l'abrasif doit être très dur : alumine, diamant, mais la pression doit être limitée sous peine d'émousser les arêtes de coupe.

2.2. Usure adhésive

Cette usure se traduit par une augmentation progressive du jeu nécessaire au fonctionnement des mécanismes et peut s'accompagner de détériorations des surfaces visibles à l'œil nu ; parfois elle s'achève par un blocage catastrophique : c'est le grippage.

La théorie de l'**usure adhésive** (*scuffing*)* a été proposée par Bowden et reprise par Rabinowicz, elle a été contestée par Suh qui a proposé la théorie de l'usure par « délamination » (Sect. 2.2.2). Ceci montre bien que de tels phénomènes, vraisemblablement observés dès l'invention de la roue, ne sont pas évidents à comprendre. Nous reviendrons sur ces mécanismes en présentant dans la suite le « modèle du frottement sec » proposé par Godet et Berthier.

2.2.1. Modèle de l'usure adhésive

Comme nous l'avons indiqué précédemment les surfaces en contact se déforment plastiquement, particulièrement au niveau des aspérités de rugosité. Sous l'effet de la déformation, la surface formée est une surface « fraîche » donc très réactive et qui peut soit s'oxyder, soit « réagir » avec une autre surface fraîche antagoniste.

Cette réaction n'est possible que s'il existe une affinité chimique entre les atomes qui constituent les deux surfaces, ce qui se traduit par une adhésion correspondant à la formation de soudures locales :

- si l'adhésion résulte de phénomènes d'adsorption à l'état solide, on parle de **soudures froides**,
- si l'adhésion résulte de phénomènes de solubilité et de diffusion, on parle de **soudures chaudes** (lors du frottement sur les aspérités on peut atteindre des températures très élevées en raison des surfaces très faibles de contact).

Le glissement relatif va avoir pour effet d'augmenter la taille de ces soudures locales. Afin que le mouvement reste possible, il faut qu'il y ait rupture des soudures au niveau du constituant le moins dur ; par conséquent il y a transfert de matière d'une surface sur l'autre mais il peut aussi y avoir formation de débris d'usure durcis par écrouissage ou par oxydation.

Deux cas se présentent :

- les fragments d'usure cisailés sont transférés sur la surface la plus dure, il y a alors frottement du métal le plus tendre sur lui-même. En général il peut y avoir une protection des surfaces par une couche d'oxydes : on est en régime d'**usure adhésive douce** (*oxydative wear*) ;

* En Angleterre, le terme *scuffing* implique la fusion locale de la partie solide ; aux USA, le *scuffing* inclut une part d'abrasion et *scoring* est parfois synonyme de *scuffing*.

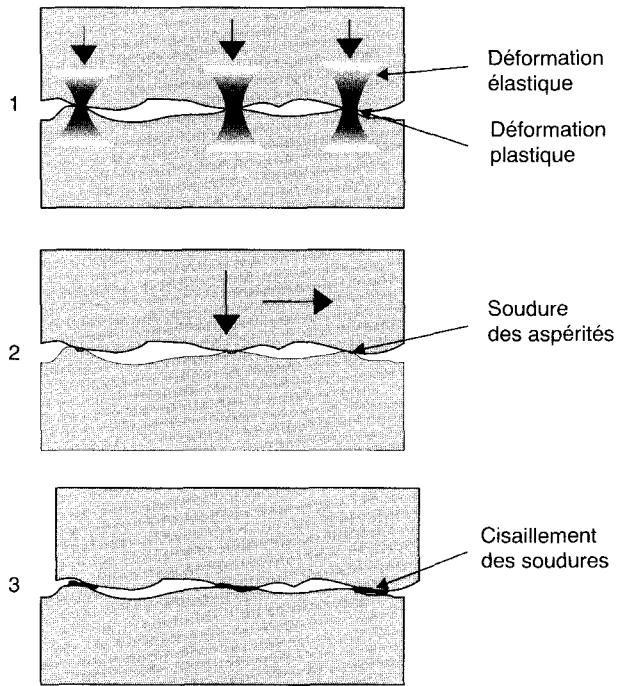


Fig. 3.17. Étapes successives de l'usure adhésive.

- les fragments sont détachés et expulsés sous forme de particules oxydées et écrouies susceptibles de générer une usure par abrasion : on est en régime d'**usure adhésive sévère**.

Dans une situation extrême il pourra y avoir formation d'un trop grand nombre de soudures locales qui ne pourront plus être cisailées : on a atteint le **grippage** (*setzure*)*.

Sur les figures on peut observer comment des particules d'usure peuvent se former à partir de la couche d'oxyde.

Les travaux de Bowden montrent qu'on peut passer de l'usure adhésive douce à l'usure adhésive sévère par augmentation de la charge : l'usure adhésive est proportionnelle à la charge. L'usure augmente aussi avec la vitesse. Le régime de fonctionnement peut être instable : pour des faibles variations de vitesse et/ou de charge on peut passer brusquement de l'usure adhésive douce à l'usure sévère et parfois revenir à l'usure douce.

* Les Anglo-saxons utilisent le terme de *galling* pour qualifier le transfert de matière sur des surfaces suivi d'un matage.

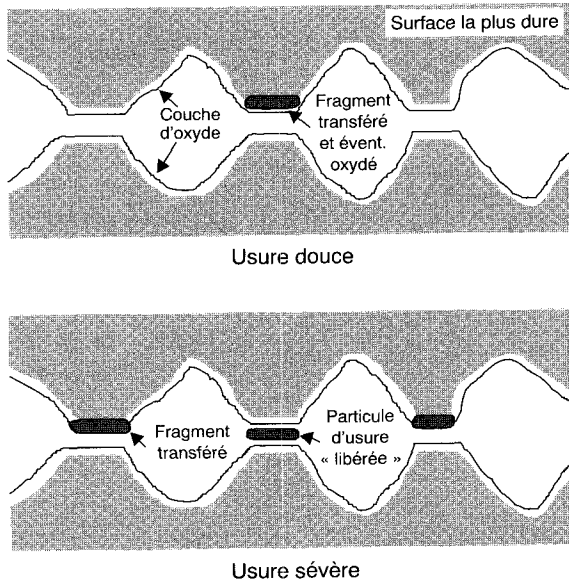


Fig. 3.18. Usure adhésive douce et usure adhésive sévère.

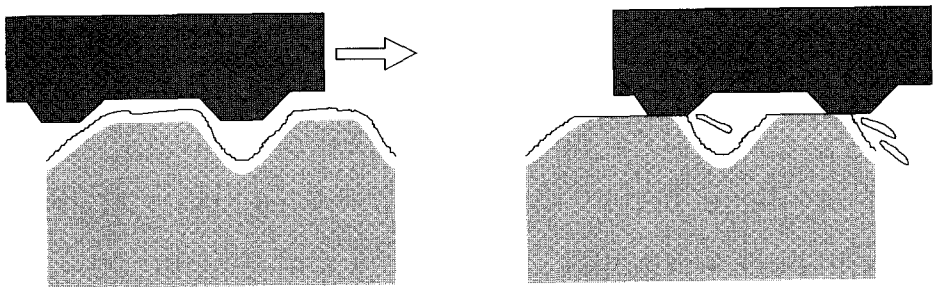


Fig. 3.19. Arrachement de particules d'oxydes par cisaillement.

L'usure adhésive douce est qualifiée d'usure normale, c'est une usure progressive et prévisible se traduisant par une augmentation du jeu de fonctionnement ; elle est d'autant plus acceptable qu'elle ne se manifeste qu'au démarrage des mécanismes lubrifiés fonctionnant en régime hydrodynamique.

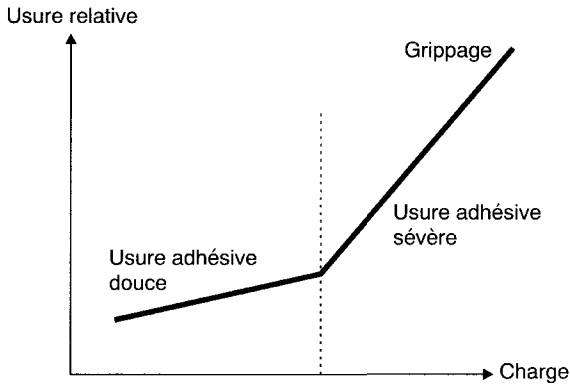


Fig. 3.20. Influence de la charge sur le régime de l'usure adhésive.

On observe, aussi bien pour l'usure douce que pour l'usure sévère, que le volume usé suit une loi de la forme :

$$U = KQL \quad (3.13)$$

avec U = volume de matériau usé, Q = charge appliquée et L = longueur de glissement ; K est une constante dépendant des matériaux en présence, sa valeur croît de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'on passe de l'usure douce à l'usure sévère.

Rabinowicz a essayé de déterminer la taille des particules formées par usure adhésive : pour permettre la libération d'une particule de diamètre d il faut que l'énergie élastique fournie à cette particule soit supérieure à l'énergie interfaciale d'adhérence, W_{AB} , entre les matériaux A et B ; par le calcul on trouve une expression de la forme :

$$d = 6 \times 10^8 \frac{W_{AB}}{H_v} \quad (3.14)$$

d est en μm , W_{AB} est en $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$, H_v est la dureté Vickers de la particule (dimension : $\text{N}\cdot\text{cm}^{-2}$).

Pour de l'acier doux frottant sur lui-même ($W_{AB}/H_v = 5 \times 10^{-8}$) on trouve $d = 30 \mu\text{m}$; d'une manière générale les dimensions de particules ainsi calculées sont cohérentes avec celles observées (Fig. 3.21).

2.2.2. Modèle de l'usure par délamination

Suh considère que l'usure n'est pas la conséquence d'un processus adhésion-arrachement mais correspond à un phénomène de fatigue superficielle. Sous l'effet du labourage par les aspérités de la surface antagoniste les contraintes

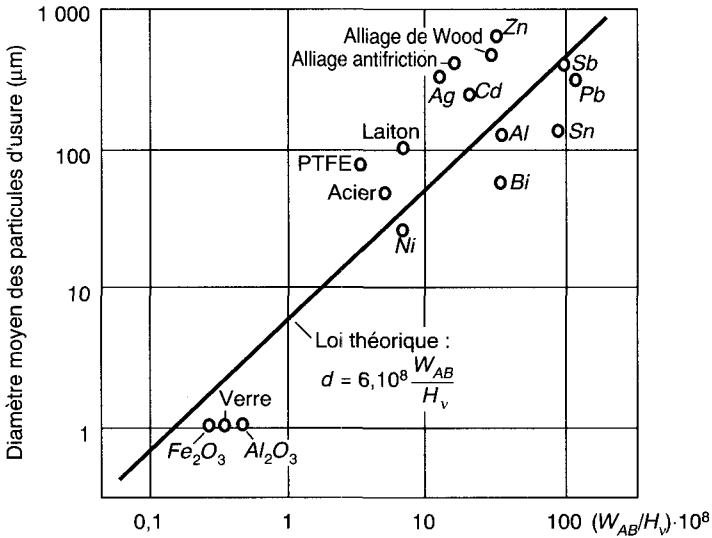


Fig. 3.21. Comparaison entre les diamètres théoriques des particules et les diamètres mesurés pour divers matériaux frottant sur eux-mêmes, d'après Rabinowicz.

induites en sous-couche génèrent des fissures de fatigue après de multiples passages. Les inclusions présentes dans le matériau facilitent le départ de particules.

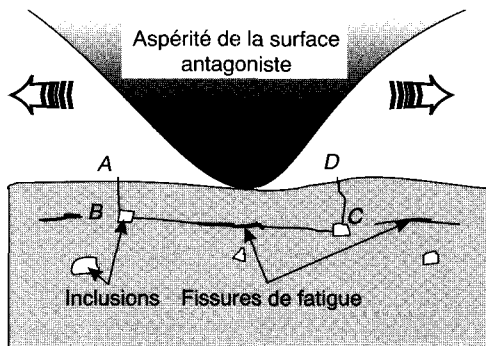


Fig. 3.22. Usure par délamination selon Suh.

Le grippage se produit lorsqu'une particule a une dimension supérieure au jeu. Sur des surfaces frottantes, il est possible d'observer aussi bien des dégradations correspondant à l'usure par adhésion que des dégradations correspondant à l'usure par délamination.

2.2.3. Usure adhésive et ingénierie des surfaces

Les matériaux du couple de frottement doivent être différents mais il faut veiller à leur compatibilité. Celle-ci dépend du diagramme de phases des matériaux en présence :

- miscibilité totale : forte adhésion ;
- formation de composés définis : adhésion importante à moyenne (la rupture des contacts soudés est fonction de la résistance au cisaillement des composés définis) ;
- pas de miscibilité : faible adhésion.

Cette situation peut toutefois être modifiée par la formation d'oxydes.

Les surfaces frottantes doivent être dures afin de limiter les risques d'écrasement des aspérités (risque de grippage) ; la présence de phases dures permet d'obtenir des points de non adhésion car ces phases ont en général une faible affinité avec la surface antagoniste ; les structures fines et composites (martensite, bainite, perlite) sont plus favorables que les structures monophasées (austénite, ferrite).



Fig. 3.23. Grippage d'un palier avec destruction de la couche antifriction (cliché ENSAIS-LMCM).

La rugosité doit être faible, surtout pour la pièce la plus dure ; les stries d'usage doivent être perpendiculaires au mouvement.

L'environnement se caractérise par son influence sur l'oxydation des surfaces ; on observe en général un effet favorable des oxydes qui forment une « postcouche » limitant l'adhérence. Ainsi dans l'ultravide, avec des surfaces propres, on risque le grippage.

2.3. Usure induite par petits débattements

Il s'agit d'un phénomène affectant des mécanismes ou des assemblages fortement chargés et subissant des mouvements relatifs de faible amplitude (de l'ordre de 100 μm), par exemple des vibrations. Ce phénomène très général se manifeste dans toutes les industries : dégradation de roulements de véhicules transportés par chemin de fer ou par bateau, rupture de ressorts à lames, endommagement d'assemblages (y compris les assemblages coniques), blocage de charnières de voitures...

Les symptômes sont très caractéristiques : ainsi, dans le cas des aciers on observe une coloration des surfaces frottantes et l'éjection de poudre rouge (oxyde de fer) ; en raison de cet aspect particulier on a donné à cette forme d'usure le nom de **corrosion de contact** (*fretting corrosion*).

Cette dégradation est un phénomène grave qui s'accompagne de la formation de fissures et qui se termine généralement mal, si on n'intervient pas, au mieux par un grippage, au pire par une rupture de fatigue : **fatigue induite en petits débattements** ou **FIP** (*fretting fatigue*). Sur des rotors d'alternateurs on a observé un abaissement de la limite d'endurance dans un rapport allant de 1 à 5 par suite de la dégradation de surfaces de contact par usure en petits débattements.

Comme le montre la figure 3.24, la dégradation fait intervenir une succession d'étapes. D'abord formation de particules d'usure dans des conditions similaires à celles de l'usure adhésive sévère, à la différence près que le mouvement relatif est considérablement plus faible :

- adhésions locales avec plastification des aspérités, écrouissage, évolution de la structure (1),
- cisaillement des adhésions, transferts (2),
- création de particules métalliques par détachement (3).

Puis les débris d'usure sont broyés et oxydés, les surfaces glissent sur un « lit de poudre » (4), le lit de poudre est éventuellement éjecté, les oxydes usent les surfaces par abrasion et matage (5) et enfin l'usure peut être aggravée par la formation de fissures de fatigue (6).

Dans le cas des aciers, la coloration brun rouge observée correspond à la formation d'oxydes de fer, essentiellement de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (dur) et un peu de magnétite Fe_3O_4 . Les fissures de fatigue sont en général légèrement inclinées par rapport à la surface.

Variante : usure par **faux effet Brinell** (*false brinelling*). Il s'agit de détériorations des surfaces de contact localisées sous la forme d'empreintes (billes, aiguilles...) observées sur des chemins de roulement. La forme des empreintes est à l'origine du terme « faux effet Brinell ».

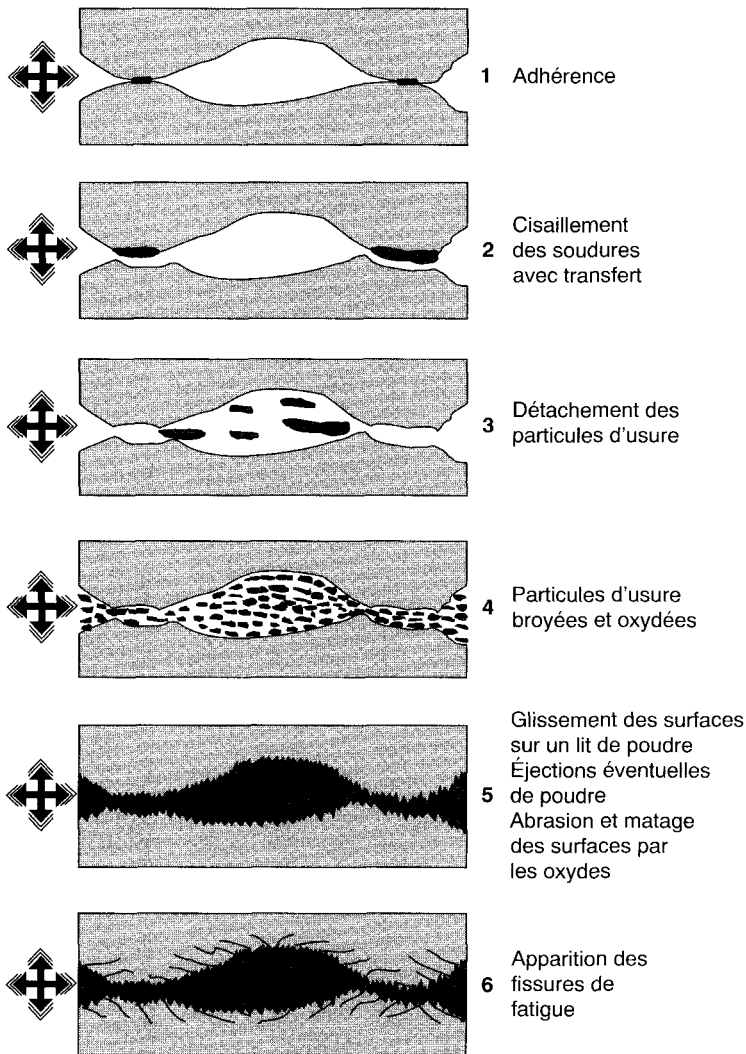


Fig. 3.24. Étapes successives de l'usure en petits débattements sous l'action d'un mouvement vibratoire de faible amplitude, symbolisé par les flèches croisées.

Cette détérioration affecte principalement des roulements relativement chargés et soumis à des mouvements de faible amplitude, par exemple des vibrations. Elles sont souvent les conséquences d'un transport. La lutte contre cette forme de dégradation passe par l'augmentation de la dureté superficielle.

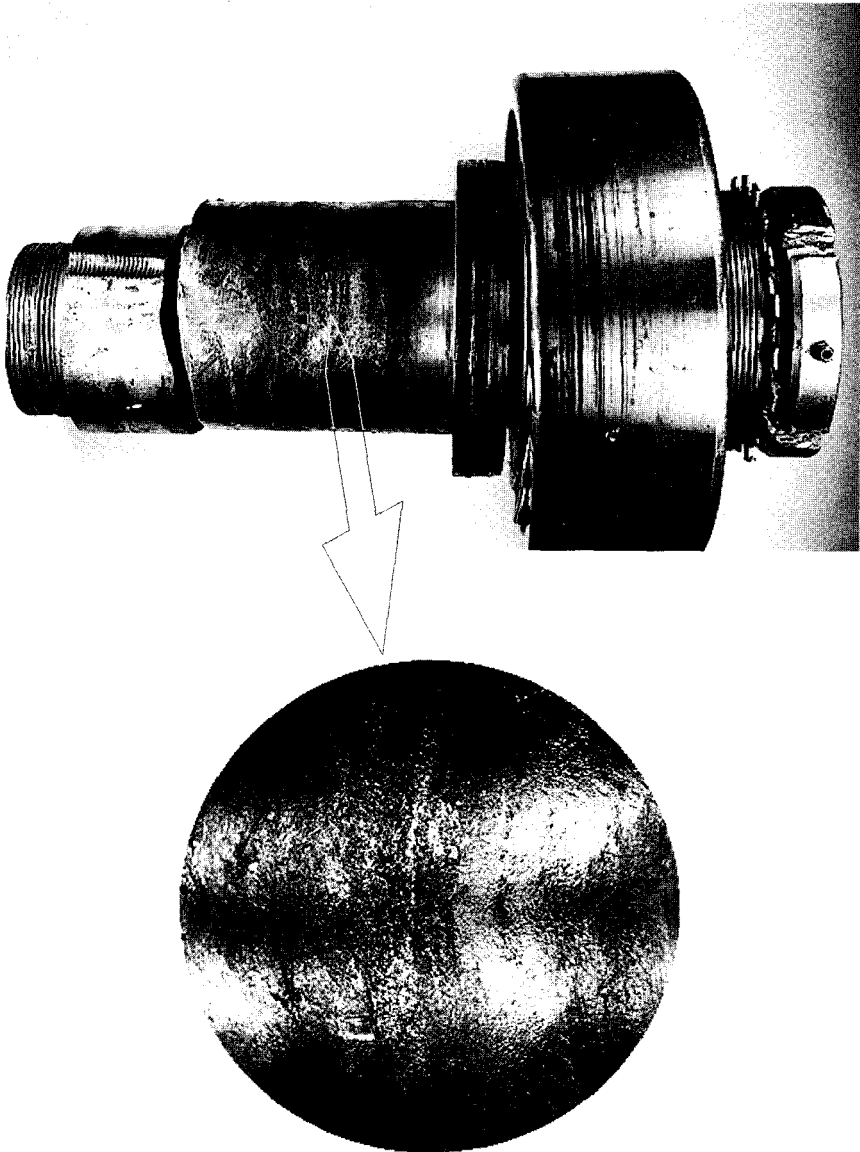


Fig. 3.25. Rupture par usure en petits débattement d'un assemblage conique. La pièce cassée constituait le maneton d'un système bielle-manivelle (le roulement faisait partie de la bielle) assurant la translation d'un peigne de scies à bois transformant des arbres en planches dans une scierie. La rupture de fatigue s'est produite dans le volant par suite d'une mauvaise adaptation des conicités de l'assemblage. L'état de surface, la coloration brun rouge et l'amorçage multiple ne laissent aucun doute sur l'origine de la rupture que l'on aurait pu attribuer à d'autres éléments malheureux comme la vis « entre cuir et chair » (cliché ENSAIS-LMCM).

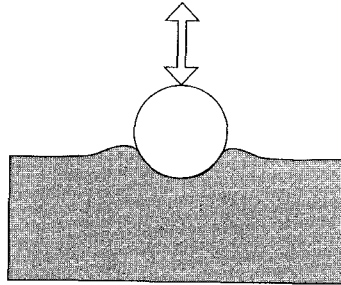


Fig. 3.26. « Faux effet Brinell ».

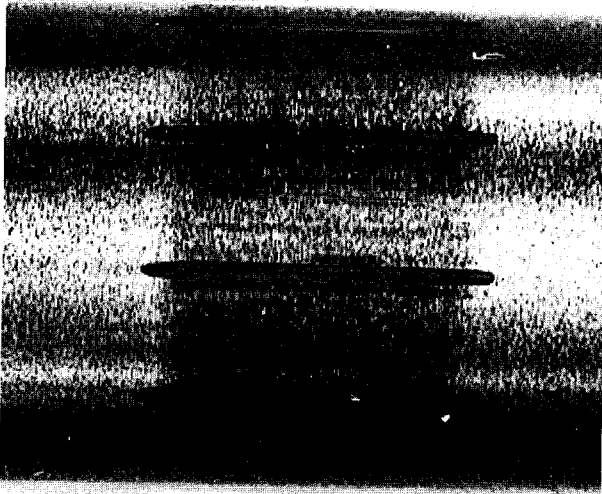


Fig. 3.27. Exemple de « faux effet Brinell » : axe marqué par des aiguilles de roulement (cliché ENSAIS-LMCM).

2.4. Usure par fatigue superficielle

La fatigue superficielle est une détérioration des surfaces subissant un mouvement cyclique de roulement pur ou de roulement-glissement et qui survient au bout d'un temps de fonctionnement plus ou moins important. Cette détérioration

se manifeste par l'apparition de fissures et/ou d'écaillures et de piqûres ; quelle qu'en soit sa nature, elle résulte directement des contraintes de cisaillement induites par la géométrie du contact : c'est l'effet de la pression de Hertz.

Sous l'effet d'un roulement pur, en raison de la localisation du point de Hertz, on observe des fissures parallèles à la surface (contraintes de cisaillement maximales) ; en présence d'un glissement, on observe des fissures superficielles perpendiculaires à la surface (contraintes de traction maximales).

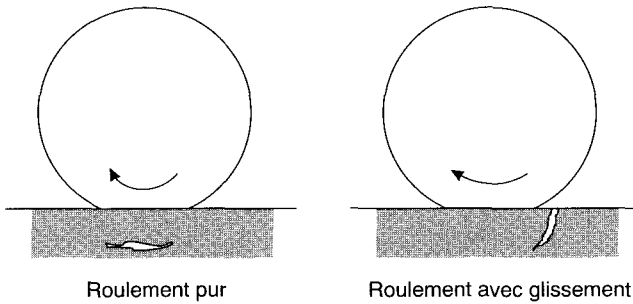


Fig. 3.28. Formation de fissures en roulement pur et en roulement-glissement.

Dans le cas d'une combinaison roulement-glissement on observe une combinaison des deux types de fissures. Lorsque l'amorçage est profond on observe un **écaillage** de la surface (*spalling*) alors que dans le cas d'un amorçage superficiel on observe une **piqûration** (*pitting*).

Dans le cas des engrenages on observe des piqûres « en éventail » (ou en « aile de papillon ») avec la pointe tournée vers le pied de la dent pour une roue menante et vers le sommet pour une roue menée (Fig. 3.29).

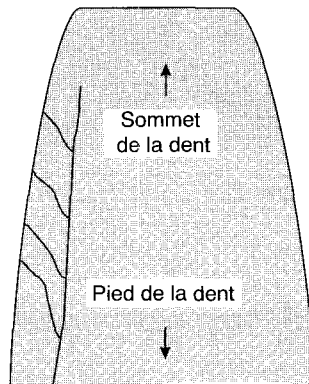


Fig. 3.29. Fissures sur une dent d'engrenage.

Pour éviter la fatigue superficielle il faut durcir les surfaces (carbonitruration, cémentation, trempe superficielle) en introduisant en même temps des contraintes superficielles de compression ; la profondeur traitée doit être supérieure à la profondeur de Hertz. La qualité du métal est prépondérante (absence d'inclusions, de criques).

Les autres paramètres sont la rugosité, la lubrification et la géométrie du contact.



Fig. 3.30. Piqûration sur dents d'engrenage.

2.5. Usure par fatigue thermique superficielle

La fatigue thermique est provoquée par la variation périodique de température imposée à des pièces dont la dilatation est contrariée. C'est typiquement le cas de pièces chauffées superficiellement alors que la sous-couche reste à une

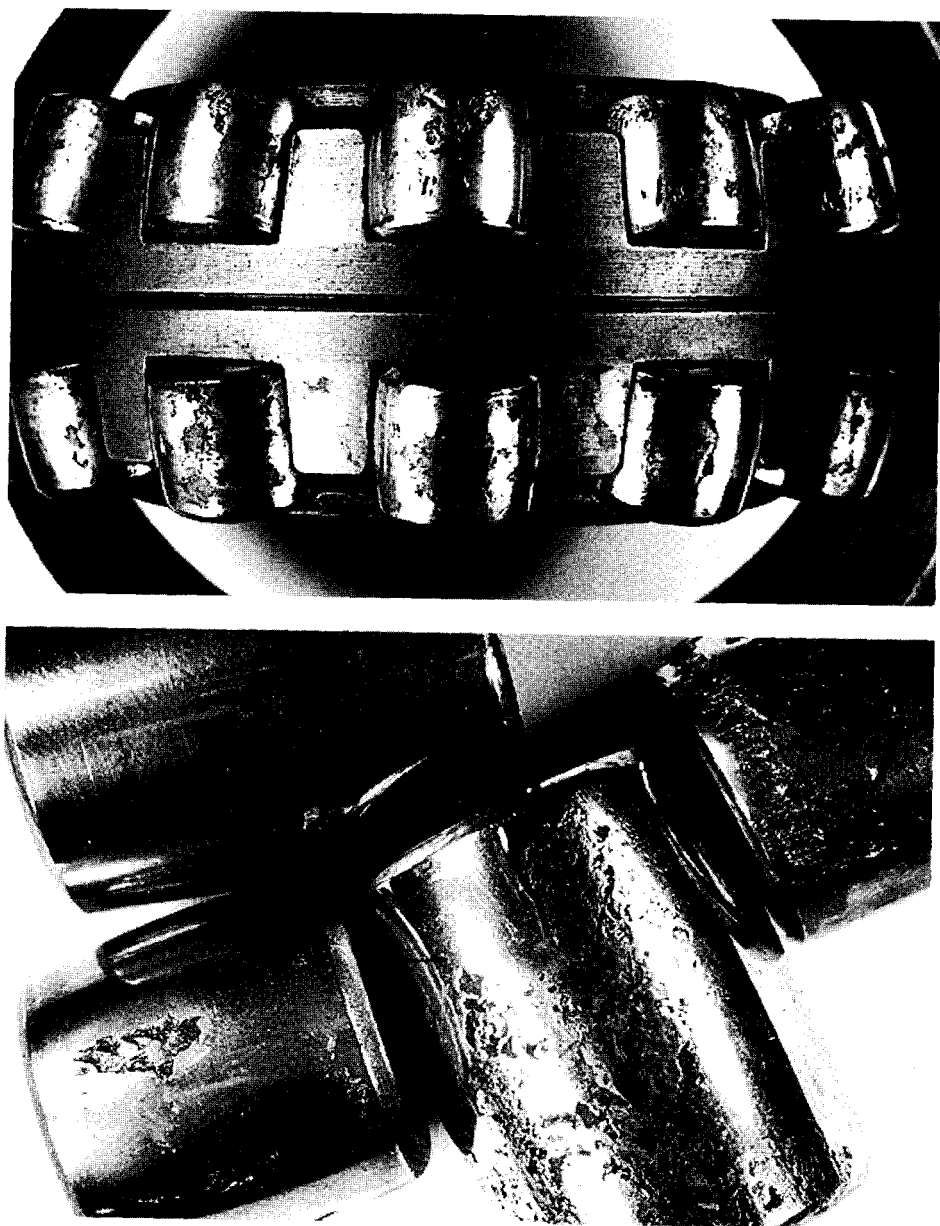


Fig. 3.31. Piqûration sur des rouleaux de roulement. Observer l'usure caractéristique en aile de papillon (cliché ENSAIS).

température moyenne plus faible. Par chauffage et refroidissement cycliques on crée des contraintes susceptibles de faire apparaître des fissures caractéristiques sous forme de réseaux oxydés ayant, dans le cas des matériels statiques, l'aspect d'un faïençage (contraintes bidimensionnelles).

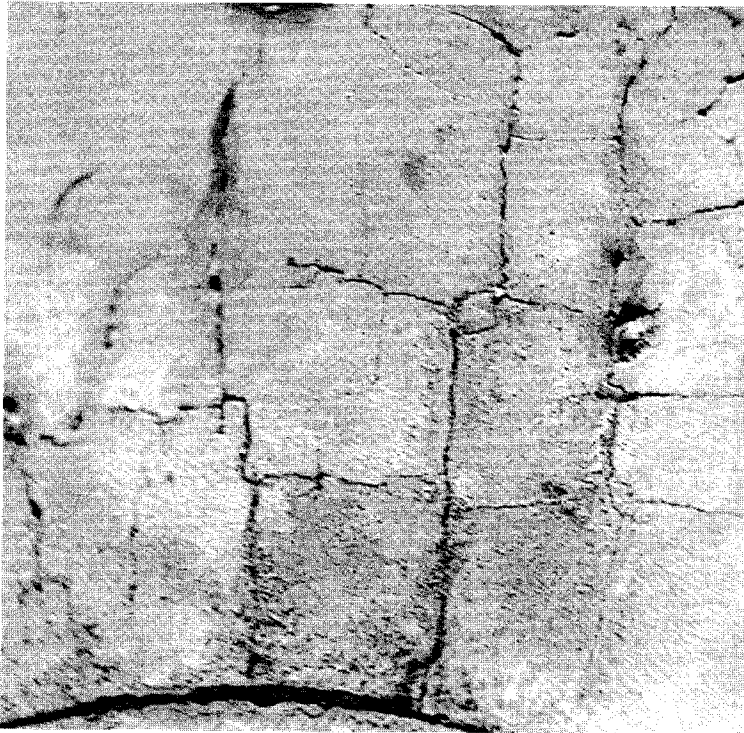


Fig. 3.32. Faïençage par fatigue thermique du canal d'injection du métal dans le cas du moulage d'alliages légers en moule d'acier (cliché ENSAIS-LMCM).

Un écart de température entre surface et sous-couche égal à $\Delta\theta$, pour un matériau dont le coefficient de dilatation linéaire est α , induit des contraintes superficielles bidimensionnelles :

$$\sigma_x = \sigma_y = \frac{E}{1-\nu} \alpha \Delta\theta \quad (3.15)$$

avec E = module de Young et ν = coefficient de Poisson.

Sont concernées toutes les pièces soumises à des échauffements ou à des gradients thermiques ; ces conditions peuvent être obtenues par :

- l'effet du frottement lorsque le produit (Pression \times Vitesse \times Facteur de frottement) est élevé,

- des conditions ambiantes sévères (gaz chauds, vapeur...),
- contact avec des pièces chaudes (cas des outillages de forge ou des cylindres de laminoirs à chaud par exemple) ou des métaux liquides (moules pour alliages d'aluminium).

Les aciers utilisés pour des réalisations soumises à la fatigue thermique doivent contenir le moins possible d'austénite résiduelle dont la transformation en martensite, facilitée par les contraintes, a tendance à accentuer la fissuration. Ces aciers doivent également avoir une bonne résistance à l'oxydation car les oxydes moins ductiles que le matériau de base se fissurent facilement et ont un effet d'entaille.

2.6. Usure par érosion et/ou cavitation

L'usure abrasive concernait des surfaces frottantes entre lesquelles pouvaient se trouver des particules abrasives introduites accidentellement ou provenant de la dégradation des surfaces.

Dans le cas de l'érosion, on s'intéresse à la dégradation des surfaces sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, de jets ; il est difficile de séparer l'érosion de la corrosion qui affecte les surfaces dépassivées par l'abrasion.

2.6.1. Érosion par un fluide non chargé. (impingement erosion)

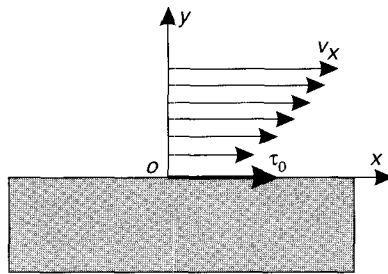


Fig. 3.33. Contrainte de cisaillement superficiel au contact d'un écoulement.

L'écoulement d'un fluide le long d'une paroi provoque une contrainte de cisaillement τ_0 :

$$\tau_0 = \eta \left(\frac{dv_x}{dy} \right)_{y=0} \quad (3.16)$$

η = viscosité du liquide.

On a, pour un fluide newtonien :

$$\tau_0 = \frac{1}{2} \rho v^2 f' \quad (3.17)$$

ρ = densité du fluide, v = vitesse moyenne, f' = coefficient correspondant au rapport entre la force de frottement agissant sur l'aire A et l'énergie cinétique du fluide par unité de volume :

$$E_{cin} = \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (3.18)$$

$$f' = \frac{F/A}{E_{cin}} \quad (3.19)$$

La valeur de f' est caractéristique de l'installation (vitesse du fluide, rugosité des parois, géométrie) ; pour la vitesse critique v_{crit} on obtient d'après (3.17) une contrainte de cisaillement critique τ_{crit} provoquant l'érosion :

$$v_{crit} = \left(\frac{2\tau_{crit}}{\rho f'} \right)^{1/2} \quad (3.20)$$

Le cuivre a une résistance relativement faible à l'érosion car ses produits de corrosion sont friables et facilement « cisailés », en revanche les cupronickels et surtout ceux contenant un peu de chrome sont particulièrement intéressants.

Tableau 3.II. Vitesse et contrainte de cisaillement critiques pour quelques métaux et alliages.

Métal ou alliage	σ_{crit} (N.m ⁻²)	v_{crit} (m.s ⁻¹)
Acier inoxydable 316, titane		Pas de limite
Cuivre	9,6	0,9
Cupronickel (10 % Ni)	43,1	3
Cupronickel (16 % Ni – 0,5 % Cr)	269,9	8,8

La rugosité augmente progressivement sous l'effet de l'érosion ; l'attaque du film superficiel, les turbulences, l'aération différentielle, finissent par creuser des figures d'attaque caractéristiques (Fig. 3.34).

2.6.2. Érosion par particules en « suspension » dans des fluides

Ce phénomène (*slurry erosion*) diffère de l'abrasion dans la mesure où les dégradations sont induites par l'énergie cinétique des particules transportées par le fluide liquide ou gazeux.

S'agissant des particules, les paramètres les plus importants en sont :

- leur vitesse,
- leur angle d'impact,
- leur taille et leur nombre.

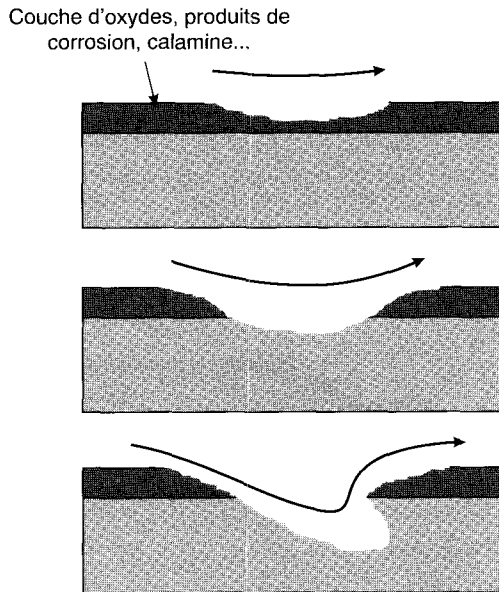


Fig. 3.34. Faciès caractéristique d'érosion d'un métal par un fluide.

Pour les faibles angles d'impact, se produit essentiellement le mécanisme d'usure par effet de coupe : la résistance du matériau dépend directement de sa dureté ; pour les grands angles d'impact on observe une déformation de la surface. Par conséquent, un matériau ductile et tenace offre une meilleure résistance qu'un matériau plus dur.

Ce mode d'usure se manifeste dans de nombreuses réalisations techniques, par exemple dans le cas des évaporateurs de pompes à chaleur, refroidis par l'eau d'un puits contenant du sable ; cette usure intensifie alors considérablement celle due à l'érosion par le fluide lui-même. On retrouve également l'usure par fluides chargés dans le cas des moules de métaux sous pression ou des moules de plasturgie (effet abrasif des charges introduites dans les polymères).

2.6.3. Usure par cavitation

La cavitation correspond à l'usure des matériaux sous l'effet de l'explosion de bulles de vapeur du fluide. La répétition de ces explosions au voisinage de la

surface engendre des ondes de choc amenant une dégradation par fatigue mécanique avec amorçage de fissures superficielles et formation de piqûres.

La cavitation se produit en trois étapes :

- formation des bulles après une chute de pression ; par exemple dans un divergent trop brutal (Fig. 3.35). Les bulles se forment lorsque les conditions thermodynamiques sont remplies et que des germes sont présents ; la germination peut être hétérogène (plus rapide dans un fluide industriel que dans un fluide pur) ;
- croissance des bulles, présentant des rayons compris entre quelques μm et 1 mm ;
- explosion des bulles (ou plutôt implosion) qui survient lorsque la pression du fluide descend en dessous d'une valeur critique. On peut atteindre des pressions de 1 000 MPa en quelques millisecondes. La température au point d'impact peut atteindre et dépasser 1 000 °C (lorsque la cavitation se produit dans de l'huile, on trouve des traces de matières carbonées).

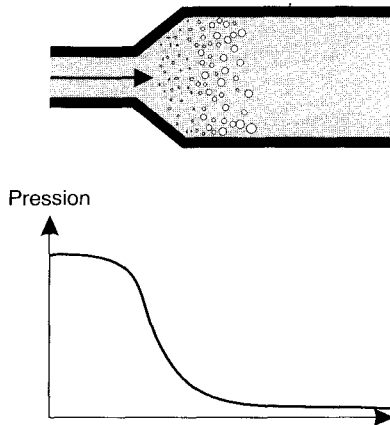


Fig. 3.35. Chute brutale de pression et formation de bulles dans un divergent.

La cavitation se manifeste dans de nombreux domaines technologiques et occasionne des dégâts importants : destruction des hélices et des pompes, percement des chemises des gros moteurs thermiques, destruction des coussinets de paliers lisses... On ne sait pas toujours si la destruction est le fait de la cavitation seule ou la conséquence de la corrosion des surfaces mises à nu par cette cavitation ; en réalité, il se produit un effet de synergie conduisant à une dégradation considérablement plus importante que celle provoquée par chaque phénomène pris séparément.

Pour éviter la cavitation il faut limiter les gradients de pression (changement progressif de section, choix des liquides de refroidissement...) et choisir des matériaux de grande ténacité pouvant amortir les ondes de choc.

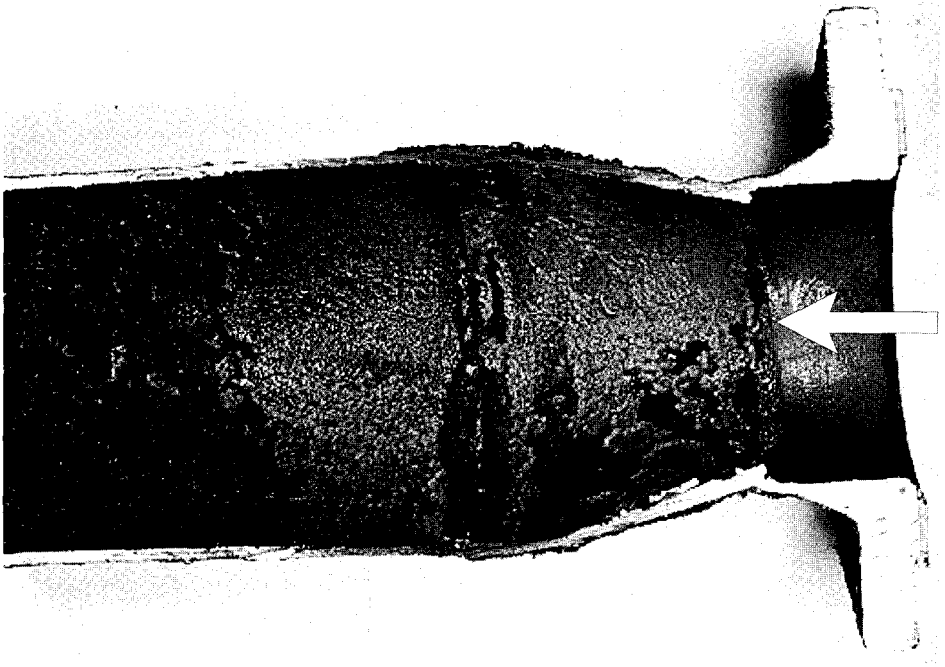


Fig. 3.36. Divergent placé (suite à une erreur de conception) à la sortie d'un évaporateur de pompe à chaleur ; l'eau circulait dans le sens de la flèche. À la sortie du divergent la cavitation a consommé la moitié de l'épaisseur du métal en quelques mois de fonctionnement (cliché ENSAIS-LMCM).

2.7. Usure par corrosion sous frottement

En présence d'un phénomène de corrosion pure, on peut atteindre un état stationnaire correspondant à la formation d'une couche superficielle jouant le rôle de barrière entre les deux phases susceptibles d'interagir ; sous l'effet d'une action mécanique cette couche peut être partiellement détruite (dépassivation mécanique) et deux mécanismes vont alors intervenir :

- attaque du métal par corrosion,
- reconstitution de la couche superficielle.

Le résultat global dépend des cinétiques relatives entre la dépassivation mécanique, l'attaque et la reconstitution de la couche passivante.

3. Frottement, usure et ingénierie des surfaces

3.1. Approche expérimentale et cartes de mécanismes d'usure

Dans la section précédente nous avons donné un aperçu succinct des mécanismes de dégradation des surfaces et montré que ces mécanismes sont très sensibles, d'une part aux paramètres des surfaces : dureté, microstructure, rugosité..., d'autre part à toutes les conditions de sollicitation : pression, vitesse relative...

Pour clarifier cette situation de nombreux auteurs ont procédé, au cours des années quatre-vingts, à des études expérimentales systématiques dont ils ont ensuite essayé de reclasser les résultats afin de les rattacher à des bases théoriques. Pour caractériser les dégradations, on trouve soit des approches « tribologiques » : on caractérise une transition dans le régime d'usure par un changement de facteur de frottement⁽²⁹⁾, soit des approches « matériaux » : on se base sur l'examen des surfaces frottantes⁽³⁰⁾. Les résultats (conditions d'existence de chaque type d'usure, importance relative de l'usure) sont reportés sur une « carte d'usure », valable pour un couple de frottement donné, en fonction des paramètres de chargement et de mouvement relatif.

Les appareils de test en laboratoire ou « tribomètres » dérivent généralement du système pion/disque (Fig. 3.37a). On peut les instrumenter pour mesurer le facteur de frottement (Fig. 3.37b). Le tribomètre bille/disque (Fig. 3.37c) permet d'évacuer les débris d'usure du contact alors que le système disque/disque (Fig. 3.37d) piège et recycle ces débris (voir section suivante). Enfin on peut utiliser un tribomètre plan/plan (ou bombé/bombé) dont l'un des plans peut être remplacé par un saphir, permettant ainsi une observation directe du contact.

L'utilisation des tribomètres est également possible en présence de lubrifiants pour étudier le **frottement lubrifié** ou en présence de milieux corrosifs pour étudier la **tribocorrosion** ; nous ne développerons pas ici ces deux domaines de grand intérêt aussi bien scientifique que technologique.

La figure 3.38 montre un exemple de carte de mécanisme d'usure en frottement sec (représentation dans le plan pression de contact, vitesse de glissement) pour un système pion/disque dont les deux constituants sont en acier⁽³⁰⁾.

L'usage de ces cartes d'usure peut être étendu à des cas plus complexes comme l'usure à chaud. L'apport d'un paramètre supplémentaire nécessite de faire appel à des cartes tridimensionnelles (par exemple, taux d'usure en fonction de la vitesse de glissement et de la température)⁽³¹⁾.

(29) Blau P.J., A model for run-in and other transitions in sliding friction, *J. Tribol.* **109** (1987) 537-544.

(30) Lim S.C. et Ashby M.F., Wear-mechanism maps, *Acta Metall.* **35** (1987) 1-24.

(31) Saito Y. et Mino K., Elevated temperature wear maps of X40 and Mar-M247 alloys, *J. Tribol.* **117** (1995) 524-528.

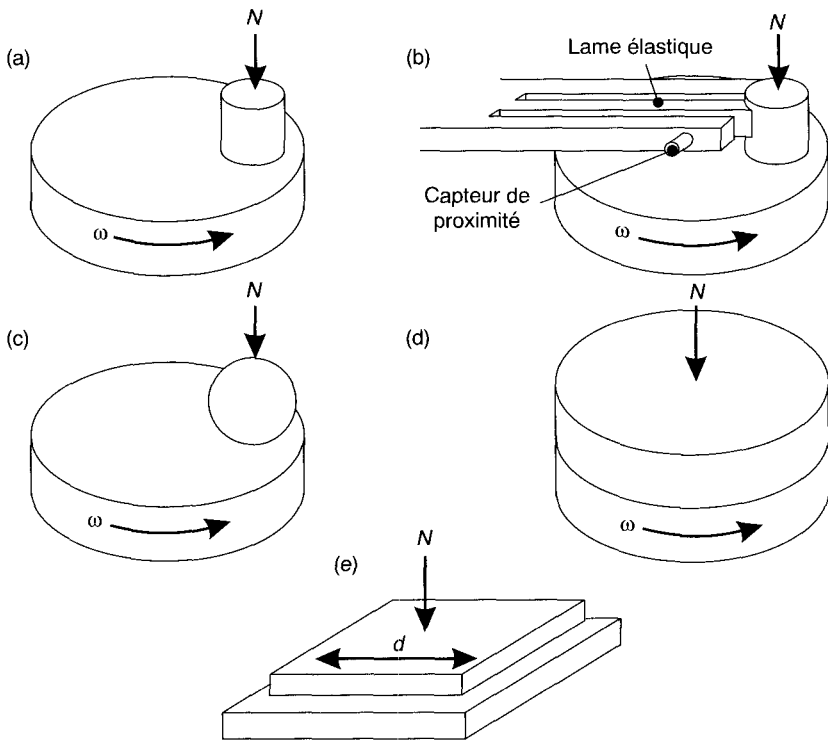


Fig. 3.37. Exemples de tribomètres : (a) système classique pion/disque, (b) même système équipé d'un dispositif de mesure en continu du facteur de frottement (le patin est fixé sur un ressort à lame dont on mesure la déformation à l'aide d'un capteur de proximité), (c) système bille/disque (contact « ouvert »), (d) système disque/disque (contact « fermé ») et (e) système plan/plan.

3.2. Modélisation de l'usure en frottement sec

Ce serait une erreur d'utiliser les cartes d'usure pour confectionner des catalogues de solutions en considérant ainsi que les phénomènes d'usure sont des propriétés intrinsèques des matériaux. Il n'a pas fallu longtemps pour s'apercevoir qu'une « bonne solution » de laboratoire peut conduire à une catastrophe en conditions industrielles, ou, au contraire, qu'une solution classée comme mauvaise sur un banc d'essais donne d'excellents résultats sur le terrain.

Ce ne sont pas tant les cartes d'usure qui sont en cause que la non prise en compte de tous les phénomènes intervenant dans les systèmes industriels. Leur identification est nécessaire pour permettre la transposition du laboratoire au terrain⁽³²⁾. On a alors essayé une approche basée sur les paramètres

(32) Borland D.W., Antoniou R., Maj S., Rizio D.P. et Subramanian C., Some aspects of unlubricated sliding wear and the use of wear maps, *Materials Forum* **13** (1989) 211-215.

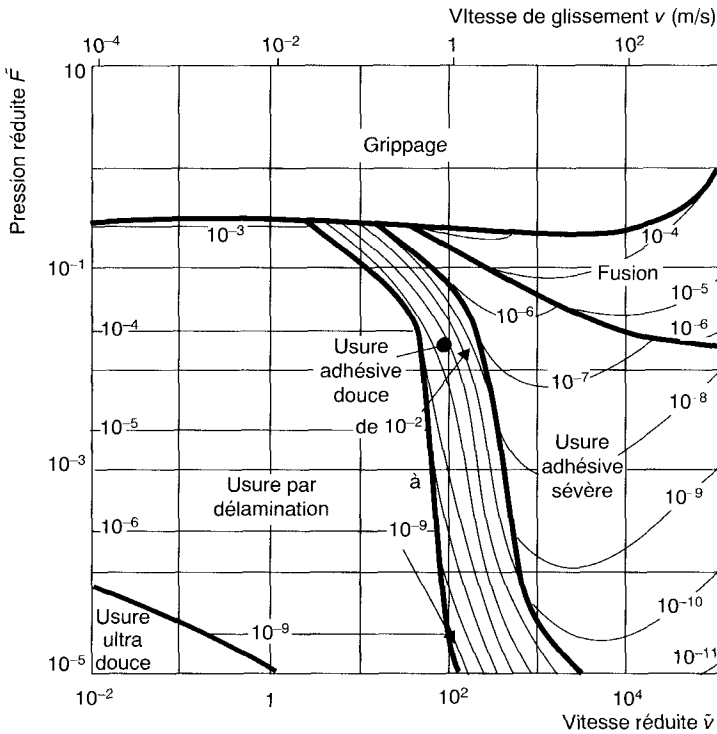


Fig. 3.38. Exemple de carte d'usure correspondant à des essais pion/disque, acier sur acier (d'après la Réf.⁽³⁰⁾). En abscisse, on a représenté la vitesse de glissement v et la vitesse réduite $\tilde{v} = vr_0/a$ (v est la vitesse de glissement, r_0 est le rayon du pion et a est la diffusivité thermique), et en ordonnée on a porté la pression réduite $\bar{F} = F/A_n H_0$ (F est la pression nominale, A_n l'aire apparente de contact frottant et H_0 la dureté). Sur le diagramme, les lignes en traits forts marquent les régions où l'un des mécanismes d'usure est dominant et les courbes de niveaux représentent des valeurs constantes du taux d'usure réduit $\tilde{W} = W/A_n$ (W est le taux d'usure) qui correspond au volume perdu par unité d'aire apparente de contact et par unité de longueur parcourue pendant le frottement ; d'autres détails figurent dans la référence bibliographique. Les auteurs distinguent l'usure par délamination de l'usure adhésive douce (voir Sect. 2.2.2 de ce chapitre).

tribologiques : vitesse relative des pièces en contact, forme des contacts, pression, facteurs de frottement afin de classer, dans des conditions standard d'essais, divers couples de matériaux et de revêtements. L'application industrielle de ces classements peut également conduire à l'échec et/ou à la contradiction.

Le maillon manquant du passage du laboratoire à l'application industrielle a été mis en évidence par Godet⁽³³⁾⁽³⁴⁾ au cours des années quatre-vingts dans un

(33) Godet M., The third-body approach : a mechanical view of wear, *Wear* **100** (1984) 437-452.

(34) Godet M., Third-bodies in tribology, *Wear* **136** (1990) 29-45.

contexte de concepts nouveaux introduits notamment par des équipes françaises (Institut national des sciences appliquées et École Centrale de Lyon). Le modèle proposé prend en compte tous les paramètres habituels du système (pression, vitesse, température, propriétés des matériaux, traitements de surface, conditions ambiantes...) mais fait appel à un mécanisme unique basé sur la formation d'un **troisième corps** obtenu à partir de la dégradation, ou plus exactement, de l'évolution des surfaces en contact (les deux premiers corps).

Ce troisième corps, ou **lit de débris**, se comporte comme le film d'huile dans le cas du frottement lubrifié. En frottement lubrifié, les performances dépendent des qualités du lubrifiant et de son apport à l'interface frottant. En frottement sec, les performances dépendent du comportement du troisième corps et du temps pendant lequel il reste « piégé » entre les pièces en frottement.

En conséquence, les résultats seront différents selon qu'on s'intéresse à des contacts « ouverts » comme le système roue/rail de chemin de fer ou à des contacts « fermés » comme les systèmes à rotules. Le système ouvert doit être testé avec un tribomètre du type de celui de la figure 3.37c alors que celui de la figure 3.37d est réservé aux systèmes fermés. Les mécanismes ont été précisés par Berthier⁽³⁵⁾ qui tient compte en particulier du fait que, sur les surfaces frottantes, se développent des films d'oxydes et d'adsorbats qui jouent le rôle d'écrans limitant l'adhérence entre les solides. Ces écrans sont appelés **écrans statiques**.

Dans le frottement fluide, la différence de vitesse entre les surfaces frottantes est absorbée par le film d'huile qui accommode le mouvement par des cisaillements. Dans le frottement solide, cette accommodation peut être obtenue selon quatre modes notés de M_1 à M_4 :

- M_1 : mode élastique,
- M_2 : mode rupture normale,
- M_3 : mode cisaillement,
- M_4 : mode roulement (particules sphériques ou cylindriques).

On distingue cinq sites, notés de S_1 à S_5 , susceptibles d'accueillir ces quatre modes d'accommodation ; ce sont : les deux corps initiaux, le troisième corps et les deux écrans statiques.

La figure 3.39 montre la structure de l'interface proposée par Berthier.

Avec cinq sites et quatre modes d'accommodation, il existe vingt possibilités de mécanismes d'accommodation ; dans chaque cas il faut identifier le (les) mécanisme(s) noté(s) S_iM_j .

La figure 3.40 rappelle que le fonctionnement de l'interface frottante est subordonné à la circulation/recyclage des débris d'usure. Ce modèle a été établi à partir de nombreuses observations sur des systèmes réels. Un même site peut être le siège de plusieurs mécanismes successifs.

(35) Berthier Y., *Mécanismes et tribologie*, Thèse, INSA et université Claude Bernard, Lyon (1988).

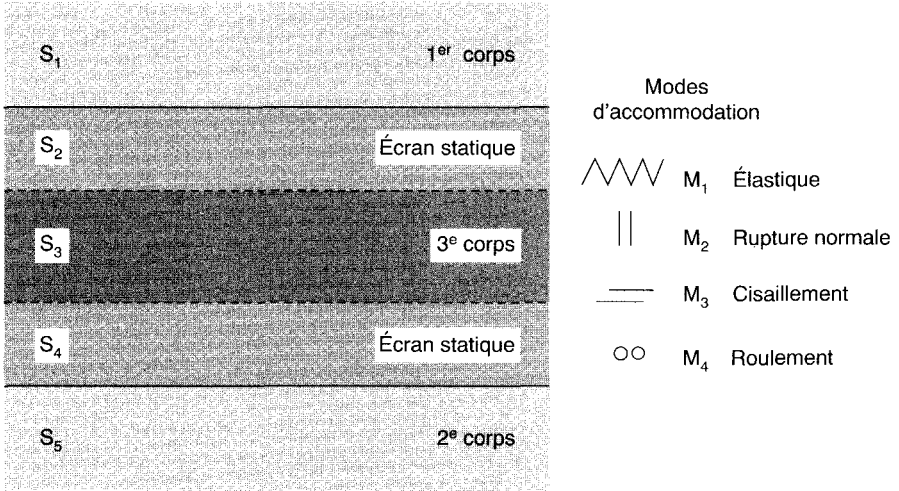


Fig. 3.39. Structure de l'interface frottante proposée par Berthier (Réf.⁽³⁵⁾) dans le cadre du modèle à trois corps et comportant cinq sites en tenant compte des écrans ; à droite, rappel des mécanismes d'accommodation M_1 à M_4 , correspondant respectivement à la déformation élastique, à la rupture, au cisaillement et au roulement des particules.

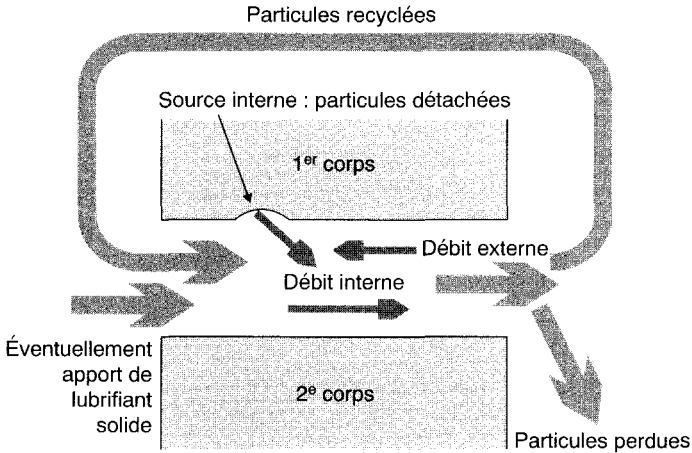


Fig. 3.40. Circulation des débris d'usure, d'après Berthier (Réf.⁽³⁵⁾).

En conclusion, l'usure par frottement sec est gouvernée par la dynamique du troisième corps ; les étapes en sont :

- détachement des particules d'usure à partir des deux premiers corps ;
- piégeage des particules dans le contact ;

- élimination des particules du contact et des pistes de frottement avec un éventuel recyclage d'une partie de ces particules.

Les mécanismes de l'usure abrasive, adhésive, par fatigue superficielle... interviennent dans le détachement des particules d'usure. Les cartes de mécanismes d'usure s'arrêtent à ce niveau. Le modèle de Berthier ajoute la « gestion » du débit de ces particules. Il nous montre qu'au lieu de rechercher systématiquement les traitements donnant des couches très dures, il peut être parfois utile de rechercher des traitements de surface facilitant la formation de débris « favorables ».

Les écrans peuvent être détruits et se reconstituer sous l'action de l'atmosphère ambiante ; ils deviennent alors des « écrans dynamiques ».

La « bonne » surface est celle qui « sait » se dégrader (modérément) pour protéger le matériau massif !

3.3. Application à l'étude de l'usure en petits débattements

L'usure en petits débattements a été décrite dans la section 2.3 du présent chapitre. Les contacts se rapprochent des contacts fermés en raison des très faibles amplitudes des mouvements et la quantité de débris piégés est par conséquent importante. Nous avons vu que les débris restent effectivement dans le contact, tout au moins suffisamment longtemps pour être transformés. Ce type d'usure se prête bien à une approche expérimentale avec des simulateurs⁽³⁶⁾ du type de celui de la figure 3.41.

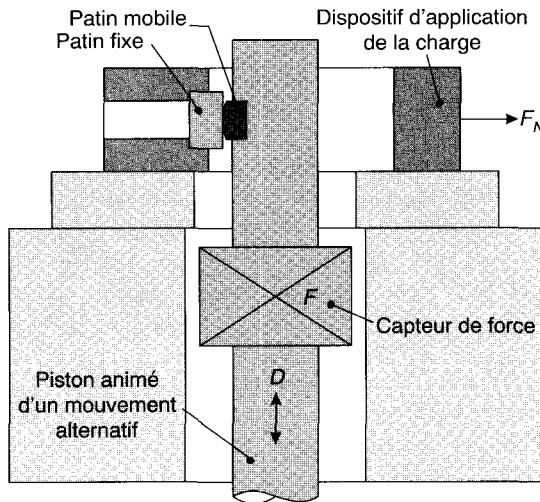


Fig. 3.41. Simulateur d'usure en petits débattements, d'après Colombié (Réf.⁽³⁶⁾).

(36) Colombié C., *Usure induite par petits débattements*, Thèse, École Centrale, Lyon (1986).

À un système à deux patins appliqués l'un contre l'autre avec une force normale F_N , est imposé un déplacement alternatif D (amplitude, fréquence, forme des cycles, nombre de cycles). La force tangentielle F est enregistrée en continu. La forme des cycles met en évidence le comportement des contacts (Fig. 3.42).

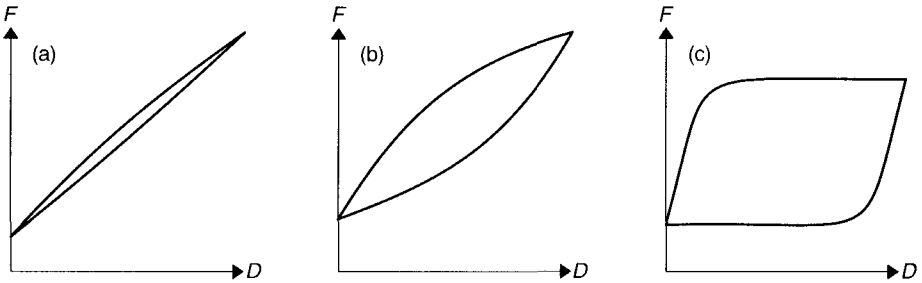


Fig. 3.42. Exemples de cycles force tangentielle/déplacement enregistrés sur le simulateur de la figure 3.41 ; (a) : cycle fermé correspondant au « collage » des patins, (b) : régime mixte et (c) : cycle quasi trapézoïdal indiquant un glissement total.

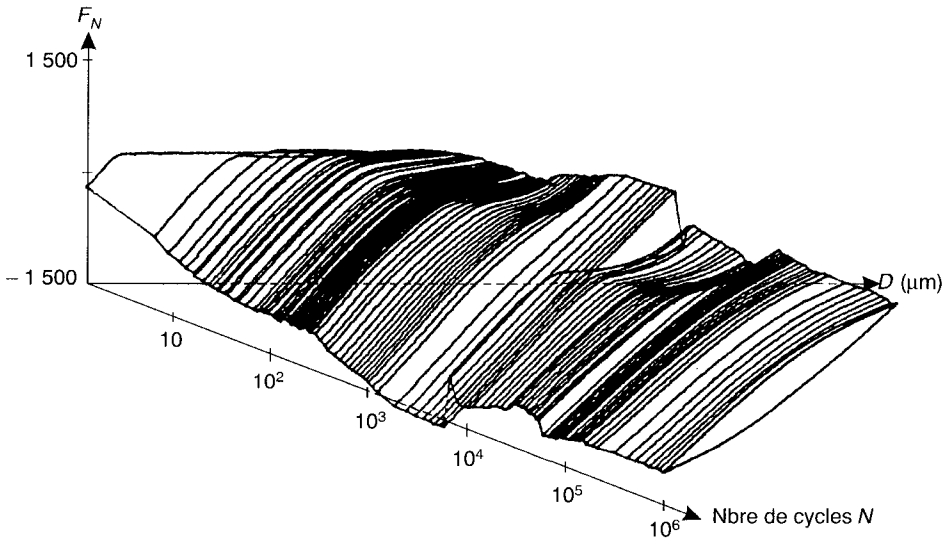


Fig. 3.43. Exemple de bûche de frottement d'après Zhou⁽³⁷⁾ (alliage Al-Li 2091 avec $D = \pm 20 \mu\text{m}$ et $F_N = 500 \text{ N}$) correspondant à un régime mixte avec fissuration.

(37) Zhou Z.R., *Fissuration induite en petits débattements : application au cas d'alliages d'aluminium aéronautiques*, Thèse, École Centrale, Lyon (1992).

Les résultats peuvent être reportés sur des représentations tridimensionnelles, FDN, correspondant à la superposition des cycles de la figure 3.42 et souvent appelées, en raison de leur forme, « bûches de frottement ». Ces bûches donnent une bonne appréciation sur l'évolution d'un contact ou sur l'efficacité d'un traitement de surface.

Les comportements des contacts peuvent aussi être reportés sur le plan charge normale F_N /déplacement D afin d'obtenir une carte de sollicitation locale en fonction du nombre de cycles. Reporter sur cette carte la réponse du couple de matériaux (détachement de particules, fissuration...) permet d'obtenir une carte de réponse du matériau. On trouvera des exemples de telles cartes et de bûches FDN dans la bibliographie⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾. On peut également en déduire des critères de choix des traitements de surface⁽⁴⁰⁾.

Actuellement, on s'achemine vers une modélisation plus fine essayant de prévoir les conditions d'amorçage des fissures en faisant appel, en particulier, au critère de Dang Van⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾.

Le modèle de Berthier a été appliqué à des cas comme le guidage des crayons des grappes de contrôle des réacteurs PWR de 900 MW qui fait intervenir plus de dix mille contacts concernés par des problèmes de petits débattements⁽⁴³⁾.

3.4. Usure et frottement des outillages

Pour conclure ce chapitre il nous semble utile de donner quelques indications sur le rôle du frottement et de l'usure dans le comportement des outillages de mise en forme des métaux.

Dans le cas de l'emboutissage le frottement a une grande influence sur le résultat⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾ (distribution des déformations, profondeur maximale d'emboutissage) et

(38) Blanchard P., Colombié C., Pellerin V., Fayeulle S. et Vincent L., Material effects in fretting wear : application to iron, titanium and aluminium alloys, *Metall. Transact. A* **22** (1991) 1535-1544.

(39) Vincent L., Berthier Y., Dubourg M.C. et Godet M., Mechanics and materials in fretting, *Wear* **153** (1992) 135-148.

(40) Carton J.F., Vannes A.B. et Vincent L., Basis of coating choice methodology in fretting, *Wear* **185** (1995) 47-57.

(41) Petiot C., *Développement d'une méthodologie prévisionnelle du comportement en fretting-fatigue couplant les approches expérimentales et théoriques*, Thèse, École Centrale, Lyon (1994).

(42) Fouvry S., Kapsa P., Vincent L. et Dang Van K., Theoretical analysis of fatigue cracking under dry friction for fretting loading conditions, *Wear* **195** (1996) 21-34.

(43) Noël B., *Dégradations tribologiques de contacts de géométrie conforme sollicités par impact-frottement*, Thèse, Institut national des sciences appliquées, Lyon (1995).

(44) Monfort G., Defourny J., Belliard P. et Thomas B., Le Frottement en emboutissage : interaction entre tôle, outil et lubrifiant, *Matér. Techn.* **1-2-3** (1993) 73-80.

(45) Alquier O., Blanc M., Deza R. et Terreaux P., Le Frottement des tôles revêtues de zinc. Étude du frottement sur différents matériaux et application à la métallurgie des outillages d'emboutissage, *Matér. Techn.* **1-2-3** (1993) 83-87.

sur les conditions de l'emboutissage (efforts). Depuis quelques années, on utilise des tôles revêtues avant mise en forme (zinc, alliages fer-zinc, alliages zinc-nickel, tôles prépeintes) dont les comportements au frottement et au grippage diffèrent d'une part par rapport aux tôles nues, d'autre part entre elles. Chaque cas nécessite une mise au point des outillages.

Dans ce qui précède nous avons vu combien il est difficile de mesurer un facteur de frottement ; dans le cas des tôles revêtues on préfère faire appel à un essai de frottement global avec un simulateur à mors plans, représentatif du comportement d'une tôle sous un serre-flan (Fig. 3.44).

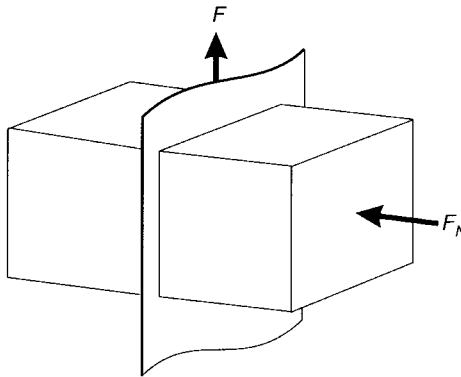


Fig. 3.44. Simulateur de frottement à mors plans pour tôles.

Les résultats de ces essais sont transposés vers le comportement sur les pièces réelles à l'aide de modèles numériques. D'autres dispositifs (déformation entre cylindres) simulent des parties de pièces embouties sensibles au grippage. Dans la grande majorité des cas, le seul lubrifiant est l'huile de protection déposée sur les tôles au moment du laminage ; la quantité d'huile est de 1 à 4 g.m⁻². Si cette quantité d'huile est suffisante pour combler tous les creux de la rugosité, le frottement avec l'outil se déroule en régime hydrodynamique (voir Figs. 3.5 et 3.6). En régime de lubrification limite, la rugosité des tôles a beaucoup moins d'importance.

Le facteur de frottement augmente fortement avec la rugosité des outils ; on distingue des comportements différents en fonction des matériaux de revêtement des tôles selon qu'ils sont « mous » (zinc pur) ou plus durs (alliages zinc/nickel et zinc/fer). Le comportement des outils est également très sensible à la forme du profil de rugosité et par conséquent au procédé d'usinage (à portance égale une rugosité à grand nombre de pics est plus favorable qu'une rugosité à pics et vallées larges).

On étudie des revêtements adaptés aux outils en acier ou en fonte : TiN, TiCN, CrN ; le problème est d'allier une forte résistance à l'usure et au grippage à

un faible facteur de frottement. Une solution pourrait être trouvée avec des traitements multicouches (SiC, TiN-TiC, WC-C) obtenus par la technique de PECVD (voir Sect. 4 du Chap. 6).

En ce qui concerne les outils de coupe, un des modes d'usure est l'adhésion-diffusion avec le métal usiné ; pour éviter cette diffusion, il faut revêtir les outils d'une couche barrière antidiffusion (TiC, TiN).

4

Bases physiques de l'analyse des surfaces

« Heureux celui qui a pu pénétrer les causes secrètes des choses. »

Virgile

1. Interaction rayonnement-matière

Il ne s'agit pas, dans cette section, d'exposer l'intégralité de la théorie de l'interaction rayonnement-matière, mais de rappeler quelques bases nécessaires à la compréhension des principes des méthodes d'analyse pour l'ingénieur des surfaces.

Depuis les travaux de Louis de Broglie, on sait qu'il existe une dualité entre onde et corpuscule. À toute onde, peut être associée une particule (rayons X \leftrightarrow photons) ; à toute particule énergétique, une onde. L'interaction rayonnement-matière doit donc se comprendre ici au sens large et on ne fera pas la différence du point de vue formel entre rayons X, neutrons, ions ou électrons.

1.1. Relations énergie-longueur d'onde

L'énergie d'une particule et sa longueur d'onde associée sont liées par :

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (4.1)$$

où m , v et E sont respectivement la masse, la vitesse et l'énergie de la particule et h la constante de Planck égale à $6,626 \times 10^{-34}$ J.s.

Rappelons que la pulsation ω est l'inverse de la longueur d'onde et que $\hbar = h/2\pi$ est appelé la constante réduite de Planck.

Pour les photons, on aura $\lambda = 1240/E$ avec λ en nm et E en eV. Des longueurs d'onde allant de 0,02 et 0,2 nm correspondront à des énergies de photons comprises entre 60 et 6 keV.

Pour les électrons, en tenant compte de la masse relativiste pour les grandes vitesses (énergies), on aura :

$$\lambda = \frac{1,226}{\sqrt{E(1 + 0,979 \times 10^{-6} E)}} \quad (4.2)$$

Cette formule se simplifie pour les électrons d'énergie inférieure à 100 keV et devient :

$$\lambda = \sqrt{\frac{1,504}{E}} \text{ avec } \lambda \text{ en nm et } E \text{ en eV} \quad (4.3)$$

Tableau 4.1. Quelques longueurs d'ondes pour des énergies d'électrons usuelles.

Domaine d'utilisation	Énergie	Longueur d'onde
Électrons lents (LEED)	100 eV	0,123 nm
	600 eV	0,050 nm
Électrons rapides (RHEED – MEB)	5 keV	0,017 nm
	20 keV	8,6 pm
Microscopie électronique	40 keV	6,0 pm
	100 keV	3,7 pm
	200 keV	2,5 pm
	300 keV	2,0 pm
	400 keV	1,6 pm

On voit que pour des énergies allant d'une centaine d'eV à quelques keV les longueurs d'onde seront comprises entre 0,1 et 0,01 nm (Fig. 4.1).

Pour les neutrons thermiques d'énergie cinétique $E = \frac{3}{2}kT$, avec $k =$ constante de Boltzmann ($k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), on aura :

$$\lambda = \frac{2,514}{\sqrt{T}} \quad (4.4)$$

Pour des températures situées entre 273 et 373 K, les longueurs d'onde seront comprises entre 0,155 et 0,135 nm.

La figure 4.1 présente l'ensemble du spectre des ondes électromagnétiques.

1.2. Interaction rayons X-matière

La figure 4.2 résume les divers processus qui entrent en compétition au cours de l'interaction entre photons X et matière. Dans le domaine d'énergie qui nous intéresse (10 eV-30 keV) on pourra négliger la production de paires électron-positon et les phénomènes dominants seront l'absorption photoélectrique, la diffusion

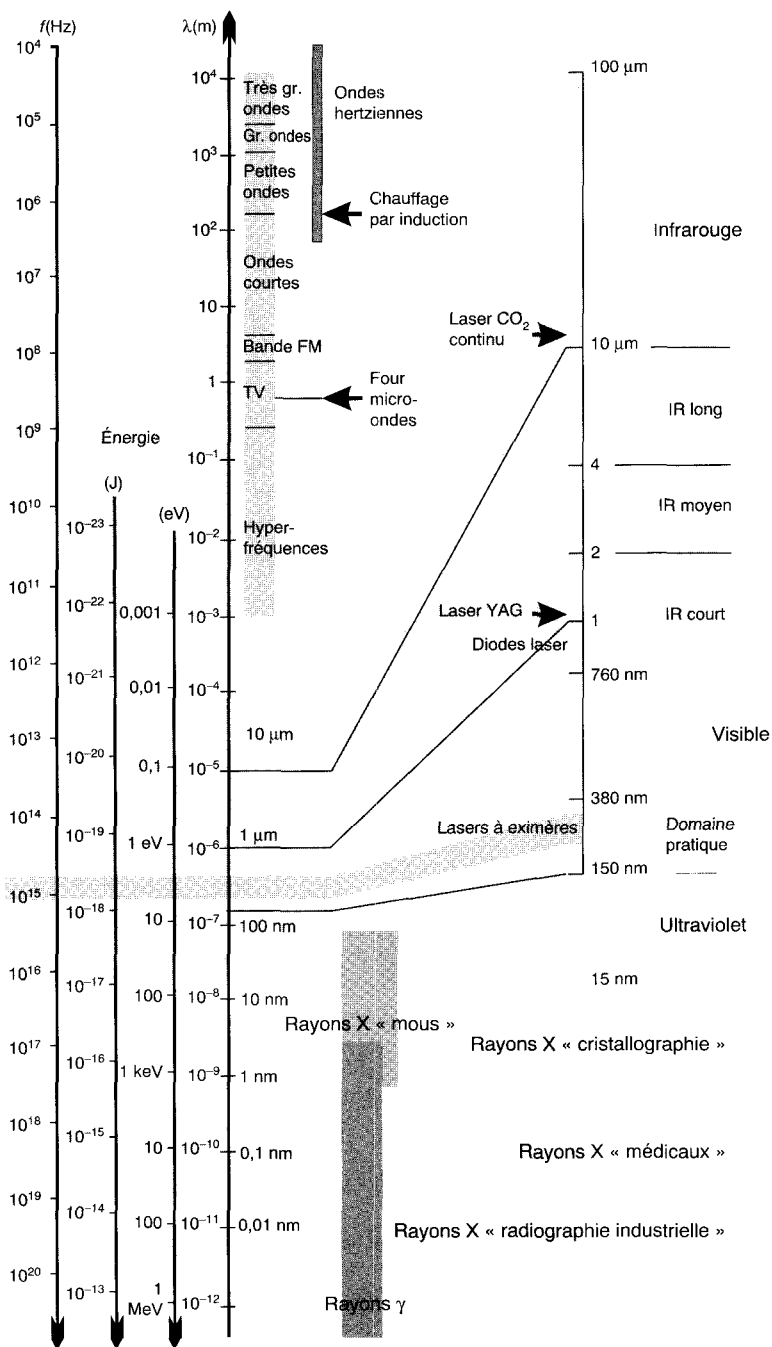


Fig. 4.1. Longueurs d'onde des ondes électromagnétiques.

Rayleigh qui est un **processus élastique** (*elastic scattering*) (la direction du vecteur d'onde change mais pas sa norme, on conserve l'énergie incidente) ou la diffusion Compton qui est un **processus inélastique** (*inelastic scattering*) (on ne conserve ni la direction, ni l'énergie du photon incident). Les processus de relaxation seront soit la fluorescence X, soit l'émission Auger.

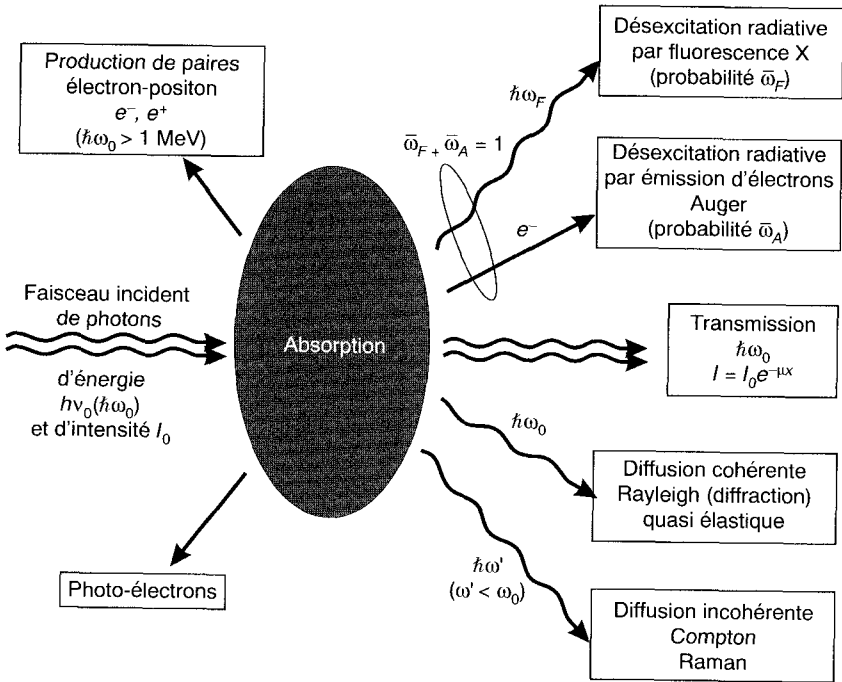


Fig. 4.2. Différents processus d'interaction entre les rayons X et la matière.

1.2.1. L'absorption X

Les photons X ayant des énergies comparables aux énergies de liaisons des électrons de cœur des atomes, l'absorption d'un photon par un atome correspond à l'excitation d'un électron d'une orbitale plus ou moins profonde vers un état lié vide ou vers le continuum. La figure 4.3 montre pour un élément donné la variation du nombre de photons absorbés en fonction de leur énergie. Tant que l'énergie du photon est inférieure à l'énergie de liaison des électrons d'un niveau de cœur du matériau absorbant, il ne peut y avoir d'absorption. Dès que l'énergie est suffisante pour promouvoir cet électron dans les états vides de la bande de

valence, l'énergie est transférée du photon à l'électron : le photon est absorbé par effet photoélectrique. Le coefficient d'absorption atomique μ , lié au rapport entre le nombre de photons incidents I_0 et le nombre de photons transmis I , suit une loi de Lambert-Beer [$I = I_0 \exp(-\mu x)$] qui peut s'écrire :

$$\mu = (1/x) \ln (I_0/I) \tag{4.5}$$

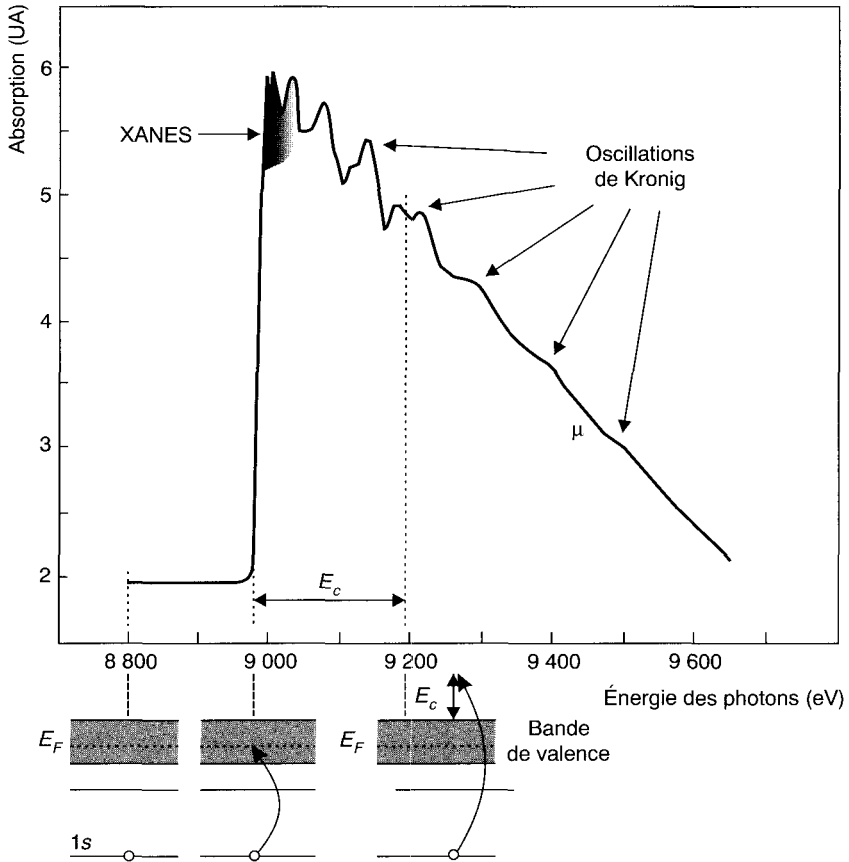


Fig. 4.3. Variation du coefficient d'absorption X du cuivre au voisinage du seuil K (8 980 eV) ; E_F est le niveau de Fermi.

On observe trois régions :

1. la région avant le seuil d'absorption où μ est faible ;
2. la région du seuil où μ croît très rapidement. La forme du seuil dépend beaucoup de la structure électronique du matériau puisque les électrons remplissent la bande de valence. Cela donne lieu à une spectroscopie appelée

XANES (*X-ray absorption near edge spectroscopy*). Le XANES est encore peu utilisé dans l'ingénierie des surfaces car il suppose l'accès à un anneau de rayonnement synchrotron. C'est pourtant une méthode d'avenir notamment pour la caractérisation chimique et l'étude de l'adsorption des atomes légers ;

3. enfin une région où l'électron photoémis, responsable de l'absorption des photons, a une énergie suffisante pour être considéré comme libre. Dans cette région, on peut observer des oscillations du coefficient d'absorption qui n'apparaissent pas pour les gaz et qui sont donc caractéristiques de la structure ordonnée de la matière. Ces oscillations, dites de Kronig, permettent de réaliser des mesures de l'ordre local : c'est l'**EXAFS** (*Extended X-ray absorption fine structure*). L'utilisation du rayonnement blanc intense d'une anode tournante permet de faire des mesures mais on préfère se servir d'une source de rayons X ayant une brillance et une intensité exceptionnelles, délivrée par un anneau de rayonnement synchrotron. L'EXAFS qui est une excellente méthode d'étude des interfaces et sa variante applicable aux surfaces (SEXAFS) seront décrites dans le prochain chapitre.

La figure 4.4 donne des ordres de grandeurs des sections efficaces des processus de diffusion et d'absorption pour le cuivre⁽¹⁾. Aux faibles énergies de photons, les sections efficaces de diffusion sont extrêmement faibles : les photons auront donc un libre parcours moyen important et on ne pourra pas utiliser facilement les phénomènes liés à la diffusion pour tester les surfaces, sauf à utiliser la diffraction en incidence rasante aux alentours de l'angle critique.

En revanche, les interactions liées à l'absorption pourront donner lieu à des méthodes d'analyse de surfaces.

1.2.2. La photoémission et la relaxation

La photoémission électronique est la cause de l'absorption des rayons X. Elle correspond à l'émission d'un électron qui peut être initialement dans la bande de valence ou dans un niveau de cœur. Ce phénomène correspond à une ionisation de l'atome qui absorbe le rayonnement de photons. On pourra utiliser la photoémission électronique comme spectroscopie des niveaux d'un atome. Si l'ionisation est faite au moyen de rayons X suffisamment énergétiques, on testera les niveaux de cœur : c'est la **photoémission induite par les rayons X** (*X-ray induced photoelectron spectroscopy*) qu'on appelle aussi **ESCA** ou **XPS** (Chap. 5, Sect. 6.2). Évidemment, les niveaux de valence seront aussi ionisés mais du point de vue de l'analyse des surfaces il est préférable dans ce cas d'utiliser un rayonnement moins énergétique et on excitera l'atome avec une source de lumière émettant dans l'ultraviolet (quelques dizaines d'eV). La technique de photoémission correspondante s'appellera alors l'**UPS** (*ultraviolet induced photoelectron spectroscopy*) et ARUPS si elle est résolue angulairement. La section

(1) Hubbell J.H., Photon cross section compilation activity in the US in the range 1 keV to 100 GeV, *J. Phys. C4* **32** (1971) 14-20.

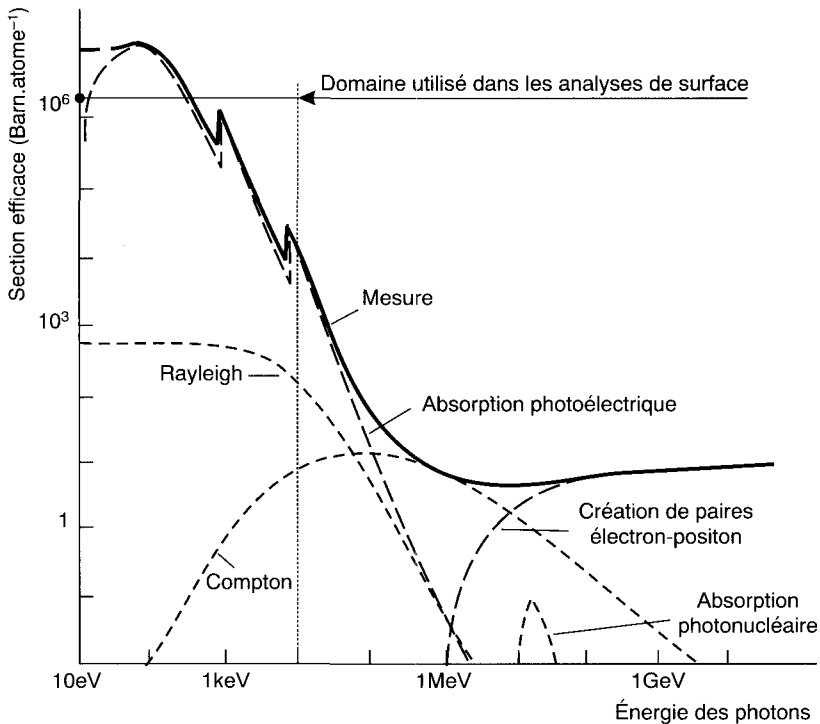


Fig. 4.4. Sections efficaces des principaux processus d'interaction photon X-matière pour le cuivre $Z = 29$ (Réf.⁽¹⁾).

efficace du processus et la résolution en énergie sont meilleures, ce qui permettra de connaître finement la répartition des états électroniques dans la bande de valence qui est une image directe des orbitales chimiques. Par la suite, nous ne parlerons plus d'UPS dont l'utilisation en ingénierie des surfaces est limitée.

Après absorption du photon, le retour de l'atome à l'état fondamental se fait *via* une cascade de processus de désexcitation soit radiatifs (fluorescence X), soit non radiatifs (émission d'électrons Auger). La fluorescence X est une excellente méthode analytique qui permet d'étudier des volumes de l'ordre du μm^3 : elle est souvent utilisée en ingénierie des surfaces lorsqu'on veut étudier la composition de la région située sous l'extrême surface. En revanche, l'émission Auger donne lieu à une méthode d'analyse de l'extrême surface et est très complémentaire de la fluorescence. Nous la décrivons en détail au chapitre 5, section 6.1.

Pour décrire les phénomènes d'absorption X, on utilise en général l'approximation dipolaire électrique, correcte si λ , la longueur d'onde du rayonnement X, est bien supérieure à la taille de l'atome (voir Fig. 4.1). Ce sera toujours vrai pour les rayons X « mous » pour lesquels λ est supérieur à 0,5 nm. Pour les rayons « pas trop durs » comme ceux qui sont couramment utilisés en cristallographie

($0,05 \leq \lambda \leq 0,5$ nm) l'approximation restera satisfaisante si on considère des interactions avec des électrons relativement localisés : par exemple ceux qui appartiennent à des niveaux profonds ayant une grande énergie d'ionisation ou encore les électrons f des terres rares. L'approximation dipolaire conduit à des règles de sélection bien connues : $\Delta\ell = \pm 1$, $\Delta j = 0, \pm 1$, $\Delta s = 0$, $\Delta m = 0$ (pour une polarisation linéaire du rayonnement X comme celle obtenue normalement avec un rayonnement synchrotron) ou $\Delta m = \pm 1$ (pour un rayonnement polarisé circulairement). ℓ, j, s et m sont les nombres quantiques caractérisant l'état de l'électron. On rappelle que ℓ est égal respectivement à 0, 1, 2... pour les niveaux s, p, d... et que j peut prendre deux valeurs demi-entières ($\ell + 1/2$ et $\ell + 3/2$). Ceci signifie qu'il ne pourra pas y avoir de fluorescence X entre deux niveaux s, entre deux niveaux p... Les nombres s et m qui caractérisent l'état de spin et magnétique ne sont importants que dans certains types de spectroscopies qui ne seront pas décrites dans cet ouvrage. Gardons seulement à l'esprit que la condition $\Delta s = 0$ impose la conservation du spin de l'électron lors de l'absorption et de la fluorescence. On peut trouver un traitement plus exhaustif dans la référence⁽²⁾.

1.2.3. Temps caractéristiques et processus d'absorption des rayons X

Il est important de bien fixer les idées sur les temps caractéristiques mis en jeu dans les processus d'absorption et de relaxation. Ils gouvernent un certain nombre de raies satellites, le rendement de fluorescence et permettent de comprendre pourquoi la plupart des modèles donnant l'énergie des photoélectrons peuvent reposer sur la séparation du phénomène en plusieurs étapes indépendantes : création du trou par photoémission, éjection du photoélectron, cascade de réarrangements électroniques pour retourner progressivement à l'état fondamental. Le tableau 4.II donne une idée de ces temps caractéristiques.

Le processus d'absorption est quasi instantané et de plusieurs ordres de grandeur plus court que les processus de relaxation. Ceci justifie les modèles en

Tableau 4.II. Temps caractéristiques dans les processus d'interaction rayons X – matière.

Processus	Temps caractéristique
Durée du processus d'absorption d'un photon X	inférieur à 10^{-20} seconde
Durée de vie du trou profond	de 10^{-15} à 10^{-16} seconde
Temps de relaxation des électrons de cœur	de 10^{-15} à 10^{-16} seconde
Temps de transit du photoélectron	de 10^{-15} à 10^{-17} seconde
Durée de vie du photon dans la matière	de 5×10^{-15} à 10^{-16} seconde
Temps caractéristique des vibrations thermiques	de 10^{-13} à 10^{-14} seconde

(2) *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies* (Vol. I : Theory, Instruments and Methods) J. Baruchel, J.L. Hodeau, M.S. Lehmann, J.R. Regnard, C. Schlenker, Eds. (Les Éditions de Physique, Les Ulis, 1993).

plusieurs étapes. En revanche, la probabilité qu'un niveau interne soit multi-ionisé n'est pas négligeable puisqu'une nouvelle absorption peut avoir lieu avant que la relaxation soit complète. Ceci explique notamment les satellites $K\alpha_{3,4}$ qu'on peut observer au voisinage des pics de photoémission en spectroscopie ESCA/XPS. Ils correspondent à l'existence d'une raie excitatrice satellite qui provient de la fluorescence X à partir d'un niveau K doublement ionisé. Le temps de vie de cet état doublement ionisé est en effet suffisamment long par rapport au temps de création d'un photoélectron. La durée de vie du photoélectron est étroitement liée à son libre parcours moyen dans la matière qui est minimum pour des énergies de l'ordre de 40 eV.

Le temps des vibrations thermiques est très supérieur à tous les autres temps caractéristiques ; un photoélectron aura donc une vision « instantanée » de l'arrangement atomique autour de l'atome absorbant. Une expérience d'absorption comme celle pratiquée quand on fait de l'EXAFS fournit la somme des positions atomiques instantanées et non une position moyenne. On pourra donc faire des analyses dépendant du temps avec cette méthode et, par exemple, étudier l'évolution d'une réaction chimique en surface.

La comparaison entre cette durée de vie et le temps de relaxation des électrons de cœur est d'une grande importance. Un électron qui quitte un atome « lentement » (processus d'absorption près du seuil) verra le trou totalement écranté (**processus adiabatique**) alors que s'il sort rapidement il verra des potentiels d'orbitales « gelés » – « **approximation soudaine** » (*sudden approximation*). Il faudra donc soigneusement tenir compte de ces divers temps caractéristiques dans l'interprétation des spectres d'absorption ou de photoémission.

1.2.4. La diffusion

Il existe de très nombreux ouvrages qui traitent de la **diffusion** (*scattering*) des rayons X. En général, comme les rayons X sont très pénétrants, la diffusion Rayleigh n'est utilisée que pour l'étude des surfaces « épaisses » (par exemple, mesure des contraintes superficielles, voir Sect. 3.2 du Chap. 5, ou analyse « oblique », sous une incidence de quelques degrés, de couches d'oxydes). Cependant, comme l'indice optique est très légèrement inférieur à 1, on peut se trouver en condition de réflexion totale pour un angle inférieur à l'angle « critique » (quelques valeurs figurent sur le Tabl. 4.III).

Deux modes d'analyse sont alors envisageables :

1. la réflectométrie qui permet d'analyser des interfaces grâce à des simulations du coefficient de réflectivité ;
2. la diffraction sous incidence rasante qui permet d'étudier la structure cristallographique des surfaces. Malgré la faible section efficace d'interaction, qui peut nécessiter d'utiliser des faisceaux intenses de rayons X disponibles sur les anneaux de rayonnement synchrotron, de nombreuses études sont réalisables sur des diffractomètres classiques équipés de tubes de 1 à 2 kW (Chap. 5, Sect. 4.1).

Optique physique des rayons X

Dès la découverte des rayons X, par Roentgen en 1895, on a acquis la conviction qu'il s'agissait d'ondes électromagnétiques comme la lumière ; il a fallu attendre les expériences de Laue en 1912 pour comprendre que leur longueur d'onde est très courte. Compton réussira les premières expériences de réflexion totale avec des rayons X alors que Siegbahn obtiendra leur déviation à l'aide d'un prisme. Les lois de l'optique font intervenir l'indice de réfraction du milieu, n ; Compton a montré que cet indice est très légèrement inférieur à 1 pour les rayons X.

La figure 4.5 montre l'évolution de n en fonction de la longueur d'onde. Pour les grandes longueurs d'onde, n tend vers $\sqrt{\epsilon}$, ϵ est la constante diélectrique statique du milieu ; pour les courtes longueurs d'onde, n tend vers 1 par valeurs inférieures. La transition entre ces deux valeurs correspond à la dispersion anormale, interaction de la lumière avec les vibrations des molécules.

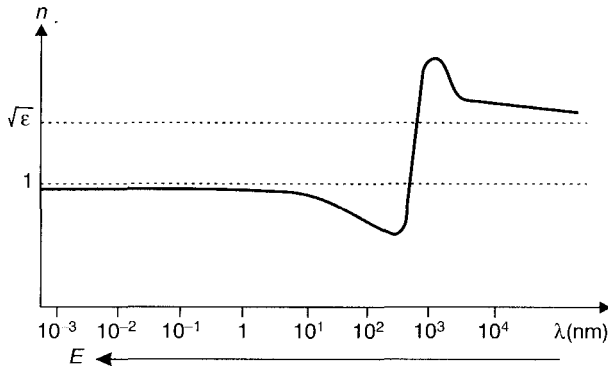


Fig. 4.5. Variation de l'indice d'un milieu en fonction de la longueur d'onde (d'après Guinier⁽³⁾).

Dans le domaine des rayons X l'indice peut s'écrire :

$$n = 1 - \delta \pm i\beta \quad (4.6)$$

La partie réelle δ dépend de la densité électronique moyenne du matériau ; l'expression théorique en est :

$$\delta = \frac{e^2 N}{2\pi m c^2} \frac{Z \rho}{M} \lambda^2 \quad (4.7)$$

e est la charge de l'électron et m sa masse, N est le nombre d'Avogadro et Z le nombre d'électrons par molécule, M est la masse molaire du matériau et ρ sa masse volumique, enfin λ est la longueur d'onde.

(3) Guinier A., *Théorie et Pratique de la radiocristallographie* (Dunod, Paris, 1956).

La partie imaginaire β dépend du coefficient d'absorption massique du matériau, pour la longueur d'onde considérée.

Dans le cas du fer pur et du rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre on a :

$$n = 1 - 10^{-6} (22,4 \pm i 2,97)$$

Conformément à la loi de Descartes-Snell, on peut observer (Fig. 4.6) des phénomènes de réflexion et de réfraction. Notons que, dans le cas des rayons X, la mesure des angles se fait par rapport à la surface et non par rapport à sa normale.

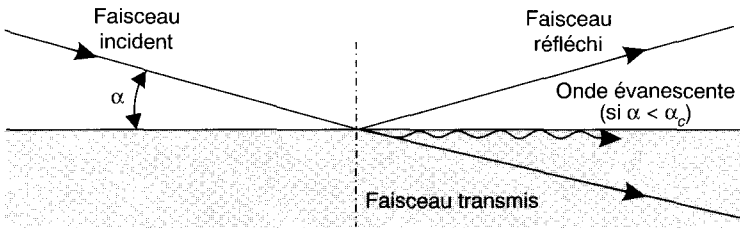


Fig. 4.6. Optique des rayons X.

Pour un angle critique α_c (quelques dixièmes de degrés), défini par :

$$\cos \alpha_c = n \text{ ou } \alpha_c = \sqrt{2\delta} = \sqrt{\frac{e^2 N Z \rho}{\pi m c^2 M}} \lambda \tag{4.8}$$

la majeure partie de l'intensité est réfléchi, le reste se propage, sous forme d'une onde évanescente, dans une couche d'épaisseur L_{min} :

$$L_{min} = \sqrt{\frac{m c^2 M}{4 \pi e^2 \rho Z}} \tag{4.9}$$

Tableau 4.III. Quelques valeurs d'angles d'incidence critique α_c (valeurs en degrés).

Élément	Rayonnement X utilisé		
	CrK α $\lambda = 0,229 \text{ nm}$	CuK α $\lambda = 0,154 \text{ nm}$	MoK α $\lambda = 0,071 \text{ nm}$
Au	0,85	0,57	0,26
C	0,27	0,18	0,08
Cu	0,62	0,41	0,19
Mo	0,65	0,43	0,20
Si	0,33	0,22	0,10

Diffraction et fluorescence sous incidence rasante

L'application de la formule (4.9) montre que l'épaisseur L_{min} est, au maximum, d'une dizaine de nm. L'étude théorique complète montre que cette épaisseur augmente de manière relativement progressive pour des angles α pas trop supérieurs à α_c ($\alpha/\alpha_c < 2$) : l'épaisseur est donnée par :

$$L = \frac{2}{\mu} \sin \alpha \quad (4.10)$$

μ est le coefficient d'absorption linéaire.

On peut analyser des couches minces sous incidence rasante, ou voisine, et déterminer leur structure par diffraction ou leur composition par fluorescence⁽⁴⁾⁽⁵⁾⁽⁶⁾. (Exemples d'application à la diffraction au Chap. 5, Sect. 4.1).

Réflectométrie spéculaire et diffuse

L'angle limite est lié à la densité électronique en surface ; un matériau rugueux se comporte comme s'il présentait des fluctuations superficielles de densité électronique. L'étude expérimentale de l'intensité réfléchie autour de α_c (réflexion spéculaire) permet d'accéder à une mesure de cette rugosité ; parmi les modèles proposés, on peut citer celui de Névot et Croce⁽⁷⁾ établi à partir d'une distribution gaussienne des hauteurs des pics de rugosité.

Si la surface est recouverte par une couche mince d'épaisseur e , on observera des interférences provoquées par la différence de marche entre les rayons réfléchis sur la couche mince et ceux réfléchis à l'interface⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾.

L'intensité réfléchie présente une alternance de maximums et de minimums ou **franges de Kiessig** (Fig. 4.7) de période :

$$\Delta\alpha = \frac{\lambda}{2e} \quad (4.11)$$

Avec deux couches minces d'épaisseurs pas trop voisines, on observera un double système d'oscillations.

(4) Brunel M., Arnaud Y. et Moncoffre N., Diffraction X en incidence très rasante. Application aux surfaces d'aciers, *Analysis* **16** (5) (1988) 279-286.

(5) Brunel M., Rayons X rasants et surfaces, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 321-340.

(6) Andreazza P., De Buchère X. et Erre R., Diffraction des rayons X en incidence rasante pour l'analyse des transformations structurales de surfaces d'aciers induite par implantation ionique multiple, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 399-408.

(7) Névot L. et Croce P., Caractérisation des surfaces par réflexion rasante de rayons X. Application à l'étude du polissage de quelques verres silicates, *Rev. Phys. Appl.* **15** (1980) 761-779.

(8) Pardo B., Bridou F. et Maaza M., Réflectométrie X et diffusion aux petits angles, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 351-366.

(9) Bridou F. et Pardo B., Utilisation du spectre de Fourier des courbes de réflectivité X pour l'étude d'empilements de couches minces, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 367-383.

(10) Duval H., Malaurent J.C., Cauchon G. et Dhez P., Étude de matériaux multicouches par réflectivité X en incidence rasante. Méthode par dispersion d'énergie. Comparaison théorie-expérience, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 409-414.

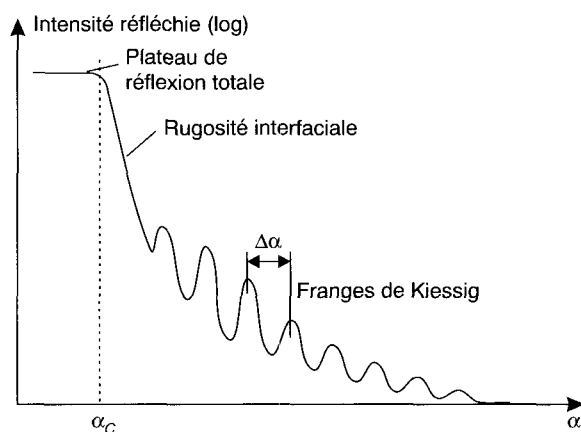


Fig. 4.7. Allure générale d'une courbe de réflexion de rayons X en fonction de l'angle d'incidence.

La figure 4.8 montre une simulation des courbes de réflectométrie correspondant à la formation d'alumine sur de l'aluminium, en l'absence de rugosité, pour le rayonnement $K\alpha$ du cuivre.

La réflectométrie est une bonne méthode pour étudier la cinétique de formation des couches d'oxydes (voir Chap. 5, Sect. 4.1).

Au lieu d'étudier la réflexion spéculaire des rayons X, on peut s'intéresser à leur réflexion diffuse : l'intensité diffusée autour du faisceau réfléchi spéculairement dépend de la distribution latérale de la rugosité. Pour mesurer cette intensité diffusée on se place dans les conditions de réflexion spéculaire (Fig. 4.9) puis on fait tourner l'échantillon autour de cette position (*rocking curve*). Le montage est représenté sur les figures 5.49 et 5.50.

Le spectre de réflexion diffuse montre un très fort élargissement de la raie de réflexion spéculaire (Fig. 4.10). On peut définir un angle critique d'incidence et un angle critique d'émergence ; pour ces angles, on peut obtenir des interférences constructives qui font apparaître des pics satellites autour du pic de réflexion spéculaire (pics de Yoneda⁽¹¹⁾).

Sinha *et al.*⁽¹²⁾ ont modélisé le spectre de réflexion diffuse et montré qu'il peut décrire la rugosité fractale à l'aide de la fonction de corrélation :

$$C(x) = e^{-\left(\frac{|x|}{\xi}\right)^{2n}} \quad (4.12)$$

(11) Yoneda Y., Anomalous surface reflexion of X-rays, *Phys. Rev.* **131** (1963) 2010-2013.

(12) Sinha S.K., Sirota E.B., Garoff S. et Stanley H.B., X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* **38** (4) (1988) 2297-2311.

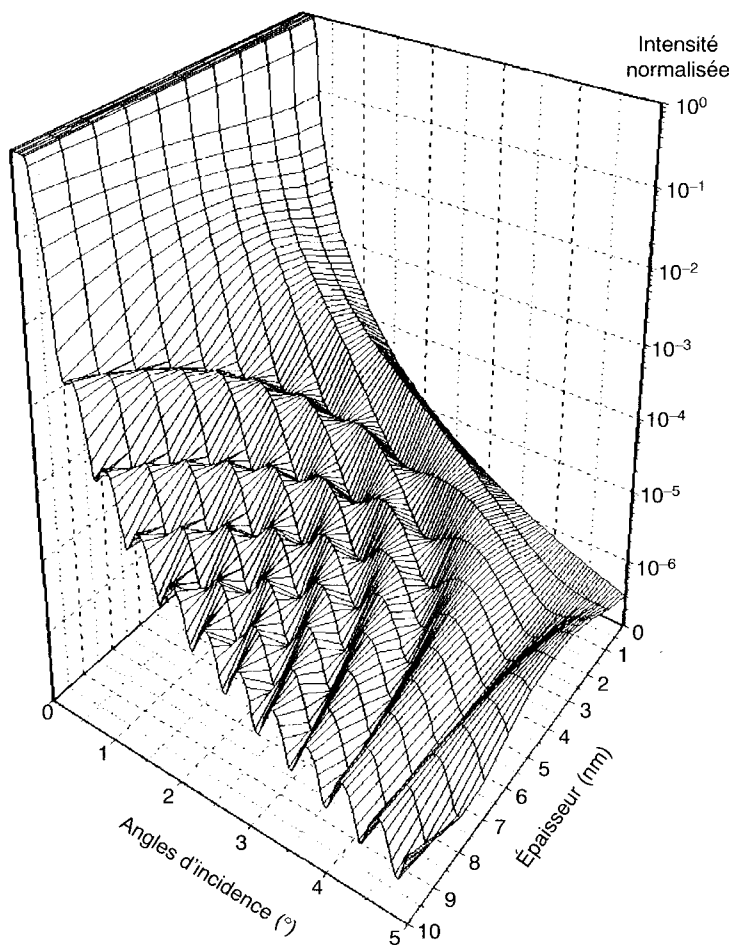


Fig. 4.8. Simulation des courbes de réflexion spéculaire correspondant à l'oxydation d'un substrat en aluminium (A. Knoll, ENSAIS-LMCM).

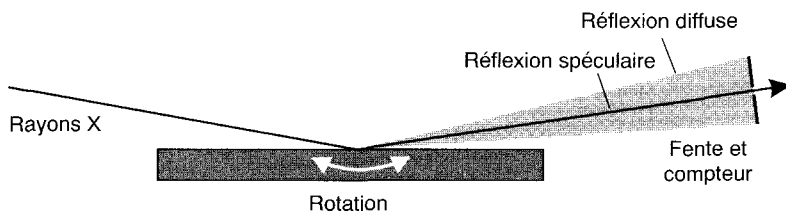


Fig. 4.9. Réflexion spéculaire et réflexion diffuse.

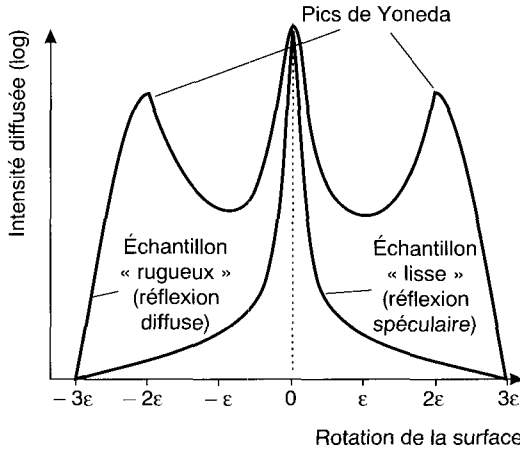


Fig. 4.10. Allure générale d'un spectre de réflexion diffuse ; les amplitudes relatives de chaque pic de Yoneda et du pic de réflexion spéculaire ainsi que la forme du spectre dépendent de chaque cas particulier.

h est relié à la dimension fractale D ($h = 3 - D$) et ξ correspond à la longueur de corrélation. Cette représentation fractale à deux paramètres est caractéristique des surfaces autoaffines (voir Annexe A). Bowen *et al.*⁽¹³⁾ ont montré que le modèle de Sinha donne des mesures de rugosité très cohérentes avec celles obtenues en microscopie à force atomique.

1.3. Interaction électron-matière

La figure 4.11 montre schématiquement les divers phénomènes qui interviennent lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière. On illustre les atomes de la matière par leurs niveaux d'énergie indiqués d'une part selon la notation spectroscopique utilisée en fluorescence X (K, L, M, \dots), d'autre part selon la notation utilisée en photoémission ($1s, 2s, 2p, \dots$).

On observe :

1. des **électrons élastiquement diffusés** qui n'ont pas subi de pertes d'énergie ; leur propagation peut se faire soit « en avant » dans le solide, soit « en retour » : électrons rétrodiffusés (*backscattered electrons*). Ces électrons seront utilisés pour étudier la structure cristallographique des surfaces et des interfaces.

(13) Bowen D.K. et Wormington M., Measurement of surface roughness and topography at nanometer levels by diffuse X-ray scattering, *CIRP ANNALS* **43** (1) (1994) 497-500.

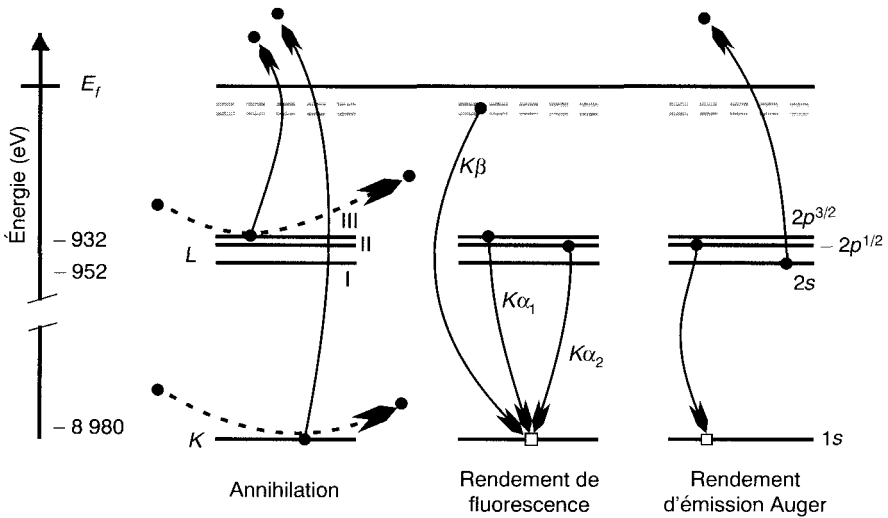


Fig. 4.11. Schéma de l'interaction entre les électrons et la matière.

On observera la diffraction des électrons lents (LEED) pour des énergies incidentes comprises entre une quarantaine d'eV et plusieurs centaines d'eV et la diffraction des électrons rapides sous incidence rasante (RHEED) pour des énergies comprises entre 5 et 40 keV. La diffraction avec des électrons transmis est utilisée en microscopie électronique en transmission (microdiffraction) ;

2. des **électrons inélastiquement diffusés** qui ont subi des pertes d'énergie, soit interagissant avec les vibrations du réseau cristallin (phonons), soit en induisant des vibrations électroniques (plasmons). Ils donnent lieu aux spectroscopies de pertes caractéristiques (EELS, HREELS) qui sont encore sans grand intérêt pour l'étude de surfaces industrielles ;

3. des **électrons Auger** obtenus à la suite d'une ionisation d'un niveau interne par un mécanisme de relaxation identique à celui décrit dans le cas de l'absorption des rayons X ;

4. des **électrons secondaires** résultant de cascades d'interactions entre les électrons qui voyagent dans la matière. Par convention, ils sont dits secondaires vrais quand leur énergie est inférieure à 50 eV. Ils sont utilisés pour la microscopie à balayage (MEB) ;

5. des **rayons X** obtenus selon un mécanisme de relaxation identique à celui de la fluorescence. Ils sont utilisés chaque fois que la sonde d'investigation de la matière est constituée d'électrons, microsonde électronique (EPMA : *electron probe microanalysis*) en complément des microscopies électroniques (transmission et balayage) ;

6. des **photons** UV/visibles obtenus selon le processus de cathodo-luminescence.

La figure 4.12 compare les rendements des processus de désexcitation : la désexcitation radiative (fluorescence X) et la désexcitation non radiative (émission Auger). On constate que pour des énergies de liaison inférieures à 2 keV le rendement Auger sera toujours très supérieur au rendement de fluorescence. On verra l'importance de cette propriété au chapitre 5, section 6.1.

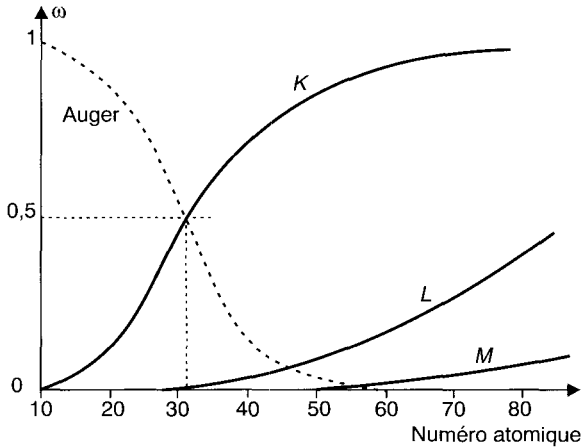


Fig. 4.12. Comparaison entre les rendements de désexcitation par fluorescence X (K, L et M) et par émission Auger.

2. Les forces atomiques et moléculaires

C'est en essayant de comprendre les écarts à la loi des gaz parfaits (loi de Mariotte-Boyle) que Van der Waals (1873) a postulé des effets de forces attractives entre les molécules et qu'il a pu écrire l'équation d'état bien connue pour les gaz et les liquides :

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT \quad (4.13)$$

où b permet de tenir compte de la taille finie des molécules et a/V^2 est une « pression » qui prend en compte des forces attractives entre molécules, dites **forces de Van der Waals**. Rapidement, on se rendra compte que les forces intermoléculaires sont plus complexes à modéliser et qu'il faut avoir recours à un potentiel de paire comprenant un terme répulsif (les molécules ne peuvent s'approcher infiniment à cause des dipôles qu'elles s'induisent mutuellement) et un terme attractif dû aux forces de Van der Waals. Dès 1903, Mies a proposé une loi générale du type :

$$w(r) = -A/r^n + B/r^m \quad (4.14)$$

avec n toujours supérieur à 3. Ce type de loi, comportant un terme attractif ($+B/r^m$) et un terme répulsif ($-A/r^n$) a conduit à de nombreux potentiels empiriques, le plus célèbre étant probablement celui de Lennard-Jones ($n = 6$, $m = 12$).

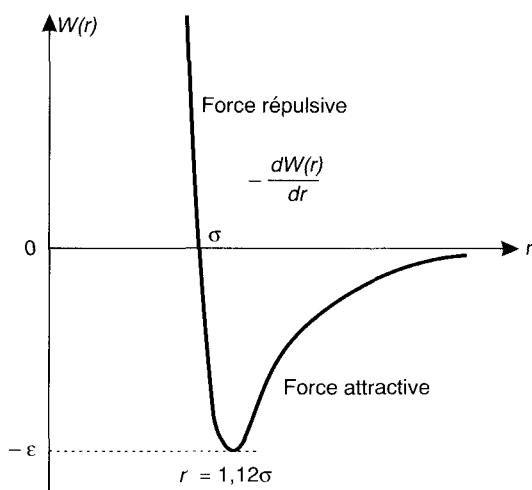


Fig. 4.13. Schéma d'un potentiel de Lennard-Jones.

Pourtant, aucun de ces potentiels ne permet de comprendre réellement les forces en jeu entre des atomes et des molécules. Il est donc difficile de faire une classification rigoureuse et non ambiguë des forces atomiques et moléculaires : c'est-à-dire des forces qui s'exercent entre deux atomes ou deux molécules. On parle souvent de forces à courte portée qui interviennent lorsque les distances entre atomes ou molécules sont de l'ordre de grandeur des distances atomiques et des forces à longue portée qui sont toutes les autres. Hélas ce n'est pas un critère très opératoire. Israelachvili⁽¹⁴⁾ préfère classer ces forces de Van der Waals en trois grandes catégories : les forces électrostatiques (forces coulombiennes entre des charges, des dipôles permanents...), les forces de polarisation induites par les champs électriques créés au voisinage par des charges ou des dipôles, les forces qui donnent lieu à la liaison chimique covalente (forces liées à la mécanique quantique). Le tableau 4.IV donne l'énergie d'interaction pour différents types d'interaction avec les noms de certaines d'entre elles qui sont bien connues (Coulomb, Keesom, London, Debye).

Dans le coefficient K , interviennent les charges Q , les moments dipolaires électriques u , les angles θ que font les dipôles avec la direction qui unit les deux espèces en interaction à une distance r , la polarisabilité α des molécules sur

(14) Israelachvili J., *Intermolecular and surface forces* (Academic Press, London, 1991).

lesquelles on induit le dipôle, kT lorsque les dipôles sont libres et la fréquence d'absorption électronique ν pour l'énergie de Debye. La force est obtenue en dérivant l'énergie par rapport à la distance, elle sera donc en $-1/r^{n+1}$.

Tableau 4.IV. Différents types d'interactions entre atomes, ions et molécules dans le vide.

Type d'interaction	Énergie d'interaction $w(r)$
Liaison chimique (covalente ou métal)	complexe, courte distance
Charge-charge (Coulomb)	varie en r^{-1}
Charge-dipôle fixe	varie en r^{-2}
Charge-dipôle libre	varie en r^{-4}
Dipôle fixe-dipôle fixe	varie en r^{-3}
Dipôle libre-dipôle libre (Keesom)	varie en r^{-6}
Charge-molécule apolaire	varie en r^{-4}
Dipôle fixe-molécule apolaire	varie en r^{-6}
Dipôle libre-molécule apolaire (Debye)	varie en r^{-6}
Molécule apolaire-molécule apolaire (London)	varie en r^{-6}
Liaison hydrogène	complexe, courte distance varie en r^{-2}

2.1. Les forces coulombiennes

Les forces de Coulomb sont parmi les plus intenses des forces intermoléculaires. Ce sont celles qu'on trouve dans les cristaux ioniques comme NaCl. Ces forces s'exercent à très longue portée et pour mesurer l'interaction entre deux charges comme par exemple les ions Na^+ et Cl^- dans une telle structure il faut faire intervenir une sommation sur tous les ions du réseau et pas seulement sur les plus proches voisins. L'interaction totale sera liée à la constante de Madelung qui est de l'ordre de 1,7 pour les cristaux composés d'ions monovalents et qui peut monter à 5 pour les cristaux de type CaF_2 et encore plus pour les composés comme SiO_2 et TiO_2 . Ceci correspond à un écrantage du champ électrique qui tend à diminuer la portée de l'interaction. Ce sera vrai non seulement dans les cristaux mais aussi en solution puisqu'une charge négative est toujours entourée de charges positives (à plus ou moins grande distance) pour maintenir la neutralité électrique du système.

2.2. Les forces dipolaires

Les molécules sont neutres mais certaines possèdent un dipôle électrique permanent dû à des transferts de charge à l'intérieur de la molécule. Le moment dipolaire u , proportionnel à la charge dipolaire et à sa longueur, s'exprime en debye ($1\text{D} = 3,336 \times 10^{-30}$ C.m). L'eau est une molécule polaire avec un moment

égal à 1,85D. C'est l'ordre de grandeur des moments dipolaires dans la plupart des molécules (une liaison ionique correspond à un dipôle d'une dizaine de debye). Les dipôles des molécules dépendent beaucoup de leur environnement : en solution, les interactions seront donc assez complexes.

Si on considère des interactions entre deux molécules polaires ayant un moment de l'ordre de 1D, l'énergie est inférieure à kT dès qu'on se trouve à des distances de l'ordre de 0,35 nm dans le vide. Cela signifie que les forces mises en jeu ne permettront pas de conduire à une orientation spontanée des molécules au sein d'un liquide.

En revanche, les molécules organiques contenant de l'hydrogène conduisent à des dipôles importants, par exemple ceux du type $O^{\delta-}H^{\delta+}$, $N^{\delta-}H^{\delta+}$, $F^{\delta-}H^{\delta+}$. Étant donné la très petite taille de l'atome d'hydrogène, les atomes très électro-négatifs d'autres molécules (O, N, F) pourront s'approcher de ces groupes polaires et subir une forte interaction. C'est l'origine de la liaison hydrogène qui a un rôle très important dans les interactions au voisinage des surfaces puisqu'il y a très souvent une couche d'eau adsorbée.

2.3. Interactions avec les molécules polarisables

Il s'agit ici de molécules qui n'ont pas de dipôle permanent mais un dipôle induit par des champs électriques externes, soit créés par les molécules environnantes, soit appliqués. Le moment induit u sera proportionnel au champ électrique E et au coefficient de polarisabilité α qui traduit le déplacement du nuage électronique par rapport au noyau. Ce sont les électrons des liaisons covalentes qui contribuent essentiellement à la polarisabilité. Les gaz rares qui ne sont pas polaires sont polarisables et le coefficient α augmente en allant de l'hélium au xénon. Une double liaison est plus polarisable qu'une liaison conjuguée qui est elle-même plus polarisable qu'une simple liaison. L'unité de polarisabilité s'exprime en $C^2.m^2.J^{-1}$.

2.4. Les forces de dispersion

Les forces décrites dans les paragraphes précédents sont purement électrostatiques et donc faciles à modéliser. Il existe d'autres forces qui s'appliquent à toutes les molécules : on les range sous le nom de forces de dispersion*. Elles jouent un rôle majeur dans les phénomènes de surface comme l'adhésion, la tension superficielle et la physisorption. Ce sont des forces à longue portée, qui sont perceptibles de 0,2 à plus de 10 nm. Elles peuvent être attractives ou répulsives. Elles se traitent au moyen de l'électrodynamique quantique. On peut comprendre leur origine en considérant un atome strictement apolaire. La moyenne du moment dipolaire dans le temps est nulle mais à chaque instant il existe un moment dû aux variations de position des électrons par rapport au noyau.

* Ainsi nommées, car elles provoquent la dispersion de la lumière dans l'UV/visible.

Ce dipôle instantané crée un champ électrique qui polarise les atomes voisins. L'interaction entre ces deux dipôles induit une force attractive instantanée et on montre que sa moyenne temporelle est finie.

2.5. La mesure des forces atomiques et moléculaires

Les données thermodynamiques sont la première source de mesures des potentiels attractifs à courte portée entre les molécules. Les isothermes d'adsorption sont aussi une bonne manière d'accéder aux interactions molécules-surface. Les mesures physiques (diffusion de rayons X ou de neutrons, RMN, viscosité) servent à connaître les forces répulsives. Les forces d'adhésion se mesurent par arrachement, pelage, rayure, angle de contact... Ce ne sont pas souvent des mesures très reproductibles ou directes. Les seules mesures directes sont obtenues avec les machines de force développées essentiellement par Israelachvili (Réf.⁽¹⁴⁾) et avec les microscopes à force atomique. La seule difficulté, mais elle est de taille, réside dans la connaissance de la géométrie du système car la force en dépend étroitement. Par exemple, l'énergie libre d'interaction entre deux atomes distants de r est $-K/r^6$, celle entre un atome et une surface située à une distance D est $-K'/D^3$, celle entre une sphère et une surface plane distantes de D est $-K''/D$. Les machines de force sont conçues pour éviter ce problème en utilisant des sondes sphériques très bien calibrées ou des cylindres de mica en regard (Fig. 3.11). En AFM, les mesures dépendront beaucoup de la qualité de la pointe.

3. L'effet tunnel

L'effet tunnel est le passage d'un électron à travers une barrière isolante. En mécanique classique, la probabilité est nulle pour qu'un électron puisse traverser une barrière d'énergie potentielle si son énergie est inférieure à la hauteur de barrière. En mécanique quantique, on montre que la fonction d'onde de l'électron ne s'annule pas brusquement à l'interface solide-vide mais prend la forme d'une onde évanescence dont l'amplitude décroît exponentiellement avec la distance. Donc, si on approche suffisamment deux métaux l'un de l'autre, il y a recouvrement des fonctions d'ondes évanescences et possibilité que les électrons traversent l'espace vide par effet tunnel. On peut trouver un traitement théorique complet du courant tunnel circulant entre deux métaux dans la référence⁽¹⁵⁾. Considérons les schémas de barrière de la figure 4.14.

En (a), on a deux électrodes métalliques sans interaction, chacune a son propre niveau de Fermi E_F et son **travail de sortie** Φ (*work function*). Si on rapproche les deux métaux en interaction, (b), il se forme un équilibre électrique qui conduit à l'égalisation des niveaux de Fermi. Pour avoir un courant tunnel, il faut appliquer une différence de potentiel V entre les deux métaux, qui introduit un

(15) Tersoff J. et Hamann D.R., Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 805-813.

décalage des niveaux de Fermi de part et d'autre de la barrière d'énergie eV (c). Les électrons des états occupés du métal 1 peuvent être transmis par effet tunnel dans les états vides du métal 2. En appliquant l'équation de Schrödinger à une barrière de forme carrée et en se plaçant dans le cas unidimensionnel⁽¹⁶⁾, la fonction d'onde de l'électron s'écrit :

$$\Psi(z) \propto \exp(-\kappa z) \text{ avec } \kappa = 2\pi(2m^* \Phi)^{1/2} / h \quad (4.15)$$

où Φ est le travail de sortie et m^* la masse effective de l'électron. Comme le travail de sortie d'un métal est de l'ordre de 5 eV, on trouve que κ est de l'ordre de $0,1 \text{ nm}^{-1}$. La probabilité de présence d'un électron en dehors du solide est donc non nulle et le courant circulant entre les deux métaux sera $I_T = V \exp(-2\kappa d)$ si d est la distance entre les deux métaux. Si d est de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètre, il y aura transfert d'électrons de 1 vers 2.

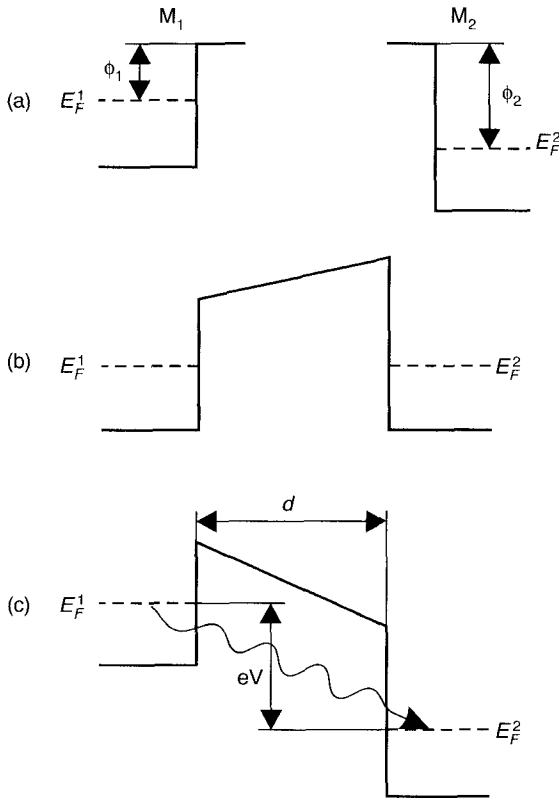


Fig. 4.14. Schéma de barrière de potentiel entre deux électrodes métalliques.

(16) Behm R.J., Garcia N. et Rohrer H., Scanning tunneling microscopy and related methods, NATO ASI Series, Series E, *Applied Sc.* **184** (1990).

Méthodes d'analyse de l'ingénieur des surfaces

« On va bientôt rechercher comme une rareté un objet ou un être qui n'ait pas été analysé quelque part, par quelqu'un, comme l'interface de ceci et cela. De fait, quoi que l'on considère, rien n'est plus facile que de découvrir une interface. Tel objet technique ou telle fonction sociale ? Lisez sur leur compte le premier « article profond » venu et, c'est garanti, vous aurez droit à de l'interface. »

Didier Nordon
Des cailloux dans les choses sûres (Pour la Science).

1. Essai de classement des méthodes d'analyse

Toute méthode d'analyse nécessite l'action d'une sonde (un rayonnement électromagnétique, un faisceau de particules énergétiques, un champ, un pénétrateur mécanique...) sur un échantillon. Le résultat de l'interaction entre cette sonde et la matière de l'échantillon peut être un autre rayonnement, des particules, la variation du champ, captés par une chaîne de mesure ou encore une loi de comportement. La figure 5.1 illustre schématiquement les différents phénomènes qui interviennent lors de l'interaction d'un rayonnement (absorption, transmission, réflexion, diffusion, émission, réponse mécanique...) et les divers modes de mesure (comptage, discrimination en énergie ou en longueur d'onde...).

Les techniques d'indentation sont basées sur l'interaction d'un pénétrateur très dur (diamant) avec la surface et permettent d'obtenir la loi de comportement (relation charge-déplacement) d'un matériau. À partir de cette loi de comportement, on accède à la dureté et au module de Young ; depuis le développement récent des techniques de nanoindentation, on peut obtenir ces mêmes paramètres à l'échelle des couches superficielles (Fig. 5.2). Ces méthodes « mécaniques » complètent harmonieusement les méthodes basées sur l'emploi des rayonnements (Fig. 5.3).

Nous étudierons les techniques de nanoindentation dans la section 3 de ce chapitre. Pour l'instant nous allons examiner les techniques basées sur l'emploi des rayonnements.

Pour obtenir une bonne analyse de surface, il faut pouvoir étudier l'épaisseur la plus faible possible, sur un diamètre faible en incluant la possibilité de balayage de la surface pour pouvoir faire une imagerie. Pratiquement aucune méthode ne répond à toutes ces conditions simultanément et il faudra soit adopter des compromis, soit utiliser plusieurs techniques. On privilégiera les techniques pour

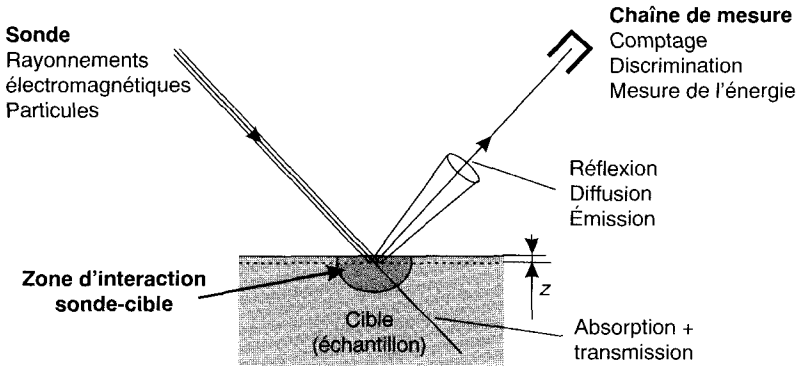


Fig. 5.1. Analyses de surface à l'aide de rayonnements.

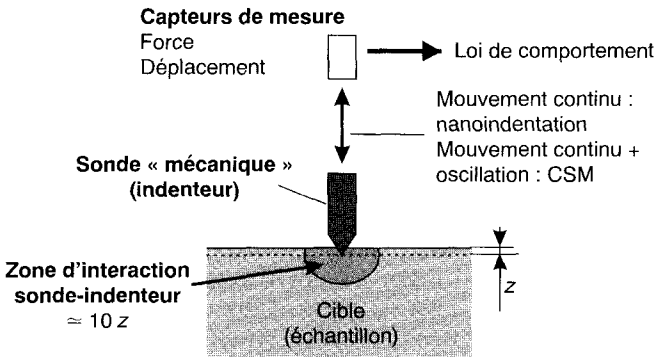


Fig. 5.2. Analyses de surface par nanoindentation.

lesquelles le processus de l'interaction entre le « rayonnement sonde » et l'échantillon a une grande section efficace : c'est pourquoi les méthodes utilisant des faisceaux incidents d'ions ou d'électrons sont aussi fréquentes. Les ions, s'ils ont une énergie moyenne, ont une pénétration très faible, et étant chargés, peuvent se focaliser. Les électrons ont une pénétration variable avec leur énergie et sont également susceptibles de fournir des faisceaux focalisés. On peut aussi utiliser des faisceaux incidents de photons qui pénétreront loin dans la matière (quelques micromètres) mais qui provoqueront l'éjection d'ions ou d'électrons qui ne pourront pas s'échapper de la matière s'ils sont émis trop profondément. Le cas des champs est un peu différent puisque leur portée est en $1/r^n$.

La première classification des méthodes d'analyse se fera donc en fonction de la nature des « rayonnements » qui sont utilisés.

Tableau 5.I. Méthodes d'analyse des surfaces classées en fonction de la nature des sondes et du mode de détection (voir le lexique pour la signification des abréviations ou acronymes).

Sonde →	Photons	Électrons	Particules	Champs
Photons	IR-FTIR SERS XRD XRF	EPMA BIS	SDL (ions) LAMMA (ions)	
Électrons	XPS-ESCA SEXAFS UPS XANES	AES EELS LEED MEB RHEED		
Particules Ions Neutrons Atomes			ISS (ions) NAA (neutrons) RBS (ions) SIMS (ions) Diffract. d'He	AP
Champs de force Électrique Magnétique				AFM STM MFM

Pour toute méthode impliquant des électrons comme sonde et/ou comme détection, il est aisé d'évaluer la profondeur analysée, connaissant l'énergie des électrons incidents (et/ou détectés), en utilisant le diagramme des libres parcours moyens des électrons en fonction de leur énergie. La profondeur analysée est estimée à environ trois fois le libre parcours moyen, ce qui correspond en gros à la profondeur maximale de pénétration (électrons incidents) ou d'émergence (électrons détectés), applicable à 99 % des électrons concernés. Les photons (X et UV) ont des libres parcours moyens supérieurs de plusieurs ordres de grandeur à ceux des électrons et ne sont jamais limitants.

Une deuxième classification peut prendre en compte la nature des renseignements recherchés selon qu'on veut privilégier l'étude de la morphologie, de la physico-chimie, de la chimie analytique ou de la structure, qu'elle soit cristallographique ou électronique. Pour des raisons pratiques, nous indiquons le vide requis par la méthode puisque certains échantillons ne supportent pas d'autre étude qu'en atmosphère (Tabl. 5.II).

Une dernière classification concerne les dimensions d'observation caractéristiques (résolution latérale et résolution en profondeur, plages de mesure) ; la figure 5.3 compare les diverses méthodes d'analyse des surfaces et des interfaces en ces termes.

Tableau 5.II. Méthodes d'analyse des surfaces (classées en fonction des renseignements recherchés).

Renseignement	Méthode	Vide requis
Analytique	AES AP XRF NAA RBS SERS LAMMA SDL SIMS XPS – ESCA	Ultravide Ultravide + gaz Vide conventionnel Non Vide conventionnel Atmosphère + liquide Vide conventionnel Non Ultravide + gaz Ultravide
Morphologique	MEB AFM STM	Vide conventionnel Non Ultravide/Atmosphère
Structural longue distance courte distance	XRD LEED RHEED FIM STM EXAFS	Non Ultravide Ultravide Ultravide + Gaz rare Ultravide Ultravide
Structure électronique	UPS EELS	Ultravide Ultravide

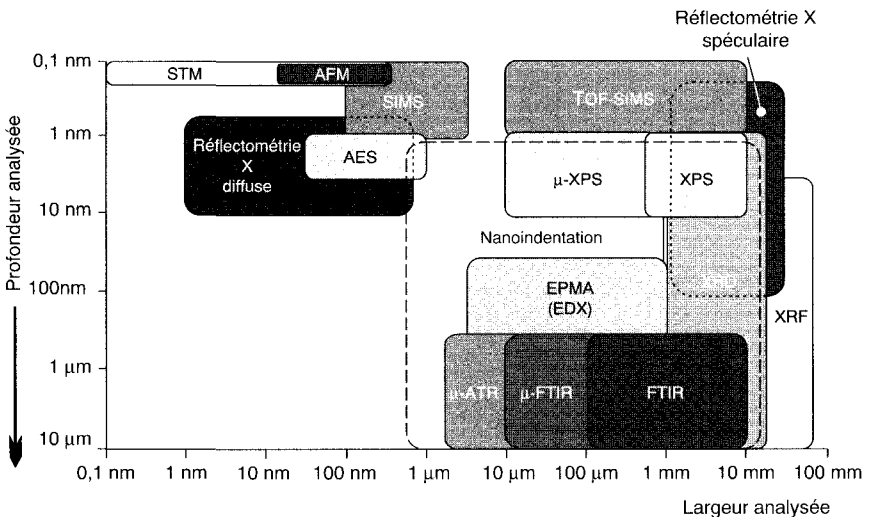


Fig. 5.3. Complémentarité des diverses techniques d'analyse des surfaces.

Enfin, on aimera souvent savoir rapidement **quelle méthode choisir pour...**

- avoir une analyse élémentaire d'une surface
et, en prime, connaître les liaisons chimiques... ESCA
AES
- doser quantitativement... NAA
XRF
- atteindre des concentrations très faibles... SIMS
AP
- faire un profilage rapide (mais destructif)
avec beaucoup d'éléments à caractériser... SIMS
SDL
- faire un profil non destructif... RBS
- avoir une analyse élémentaire non destructive... XRF
PIXE
- connaître la morphologie d'une surface...
à l'échelle atomique MEB
à l'échelle moléculaire STM
AFM
- connaître la structure cristalline de surface... ISS
LEED
RHEED
STM
GIXS
- connaître l'ordre à courte distance... EXAFS
SEXAFS
- faire une cartographie des éléments
résolue spatialement... SAM
XRF
SIMS
- connaître la structure électronique... ARUPS
EELS
- travailler sans être sous vide... GDL
XRD
AFM
- ... et même avec des liquides !* STM
AFM
SERS
- étudier des matériaux organiques... FTIR
XPS
LAMMA

2. Caractérisation morphologique

2.1. Rugosité

2.1.1. Classification des dispositifs de mesure

Il convient de distinguer⁽¹⁾ les instruments tactiles et les instruments sans contact, utilisés en :

- profilométrie 2D,
- topographie 3D des surfaces.

Comparer ces dispositifs nécessite de prendre en compte un certain nombre de paramètres :

- résolution et plage de mesure verticales,
- fréquence de mesure,
- distance de travail, capteur-surface,
- résolution et plage de mesure latérales,
- propriétés optiques de la surface : réflexion spéculaire, réflexion diffuse.

Les instruments tactiles utilisent un stylet (diamant) ; ceux sans contact sont généralement optiques et opèrent en mesurant la distance entre une référence interne et les points de la surface. La mesure utilise un codage de l'espace de mesure faisant généralement appel à de la lumière structurée (point, ligne ou champ 2D du type mire de Ronchi ou mire sinusoïdale). Pratiquement, cela se traduira par la refocalisation dynamique d'un faisceau lumineux, le codage interférentiel ou le codage chromatique.

Une mire de Ronchi, ou mire de Foucault, est une mire de traits noirs et blancs, de rapport cyclique 1/2, dont le profil photonique est parfaitement rectangulaire.

Nous présenterons les méthodes optiques suivantes :

- méthodes basées sur la focalisation de la lumière :
 - focalisation dynamique,
 - microscopie confocale,
- méthodes interférométriques :
 - saut de phase,
 - glissement de franges,

(1) La bibliographie est abondante, avec notamment un point (en 1993) dans *The development of methods for the characterisation of roughness in three dimensions*, Rapport CEE EUR 15178 EN (1993), ISBN 0-7044-1313-2, sous la direction de K.J. Stout.

- variantes :
 - projection de franges,
 - analyse « en échelles de gris ».

À ces méthodes, il convient d'ajouter celles basées sur les microscopies à champ proche (**force atomique – AFM, effet tunnel – STM**) dont les principes sont présentés dans la suite de cette section ainsi que la réflectométrie de rayons X (voir Sect. 4.1 de ce chapitre). Nous ne présentons pas les mesures par microscopie électronique à balayage.

Les performances comparées des systèmes de mesure de rugosité en termes de plage et de résolutions verticale et latérale sont illustrées en figure 5.4.

Nous reviendrons sur la représentativité des différentes méthodes après les avoir décrites.

2.1.2. Méthodes tactiles

On utilise un stylet constitué d'un diamant généralement conique avec un rayon de courbure de la pointe compris entre 2 et 5 μm . La mesure du déplacement vertical (Fig. 5.5) fait appel, par exemple, à un capteur inductif (on peut aussi utiliser un système opto-électronique).

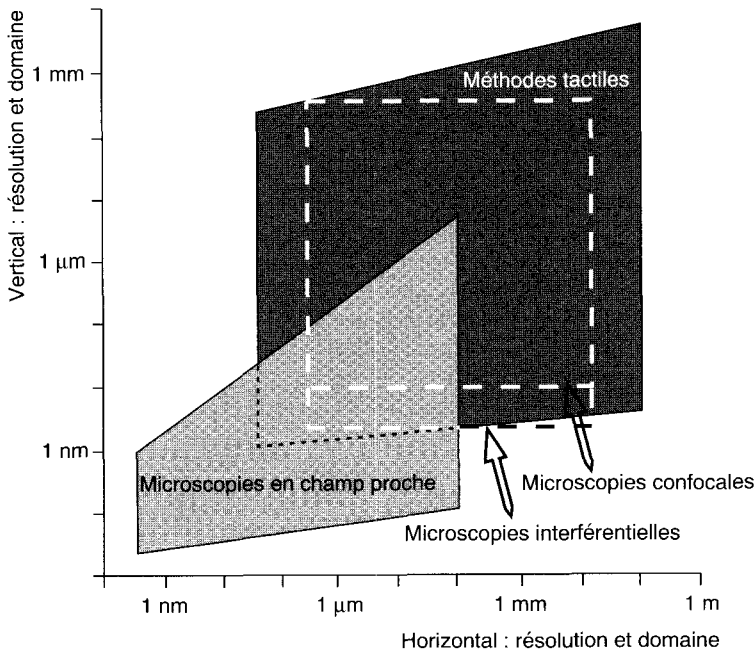


Fig. 5.4. Domaines d'utilisation et limites en résolution des procédés de mesure de rugosité ; la résolution latérale des méthodes optiques est fonction du procédé de balayage.

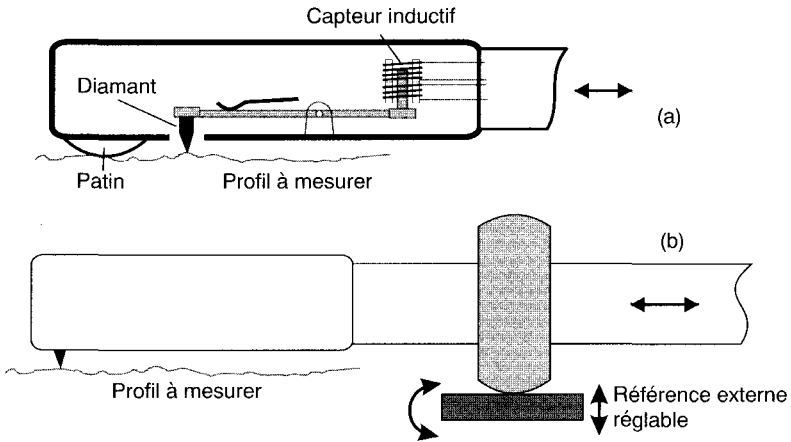


Fig. 5.5. Emploi d'un capteur tactile pour la mesure de rugosité (a) et pour la profilométrie (b).

En (a) le patin suit les ondulations de la surface, le stylet mesure les variations par rapport à ces ondulations, c'est-à-dire la rugosité. La distance du patin au stylet est imposée par construction et on ne dispose d'aucun degré de liberté. La solution (b) permet de relever le profil de la surface par rapport à une référence externe ; le signal électrique est numérisé et on sépare ondulation et rugosité par le calcul.

Les méthodes tactiles ont des limitations liées au principe même : erreur commise dans les creux en raison du rayon de courbure du stylet, problèmes avec les surfaces ré-entrantes.

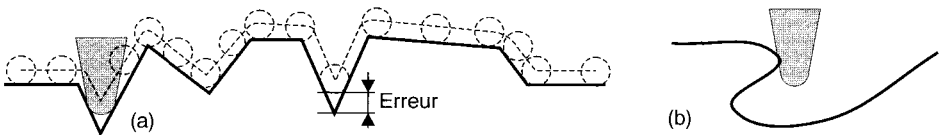


Fig. 5.6. Problèmes liés au stylet : (a) effet du rayon de courbure, (b) non prise en compte des surfaces ré-entrantes.

La méthode est relativement lente et la force d'application du stylet peut endommager la surface mais elle est néanmoins bien adaptée aux industries mécaniques. On peut obtenir une représentation 3D d'une surface par des palpées successives : **microscopie mécanique à balayage – MMB**⁽²⁾. L'acquisition

(2) Wehbi D., Quiniou J.F. et Rocques-Carmes C., Rôle de la rugosité des surfaces en science des matériaux, *Trait. Therm.* **222** (1988) 63-73.

est très longue⁽³⁾ : 3 heures pour 1 cm². Sur les appareils commerciaux, la force sur le stylet est réglable entre 0,01 mN et 1 mN ; on dispose d'une étendue de mesure verticale de l'ordre de 300 μm à 4 mm (résolution de 1 à 2 nm), l'étendue de mesure horizontale peut atteindre 200 à 400 mm.

2.1.3. Méthodes optiques

Focalisation dynamique

La figure 5.7 montre un dispositif dont le principe dérive de celui mis en œuvre pour le pilotage de la tête d'un lecteur de disques compacts. On utilise un dispositif optique comprenant deux lentilles ; la lentille frontale est mobile pour permettre la focalisation de la lumière d'un laser à semi-conducteurs sur la surface à analyser (spot d'un μm). Le déplacement de cette lentille est obtenu à l'aide d'un « moteur » constitué par une bobine et un aimant. Le faisceau laser réfléchi par la surface est renvoyé sur une photodiode à deux quadrants par l'intermédiaire d'un séparateur de faisceau. Selon les diodes éclairées, une boucle de régulation refocalise le faisceau en agissant sur le moteur. La position de la lentille est mesurée par un autre dispositif opto-électronique et correspond à l'« altitude » de la surface. Les caractéristiques des composants optiques permettent d'obtenir une résolution de quelques nm sur une plage de 100 μm. La caméra CCD est utilisée pour repérer la plage analysée. Pour obtenir une image 3D, on balaye la surface en X et Y en la déplaçant devant l'objectif à l'aide d'une table motorisée.

Les performances de ces appareils sont essentiellement tributaires de la qualité du système de mesure de déplacement de la lentille.

Microscopie confocale

Sur la figure 5.8 (à gauche) on voit qu'un très petit diaphragme (*pinhole*) placé au foyer d'une lentille arrête tous les rayons provenant d'objets ne se trouvant pas dans le plan de mise au point.

On peut appliquer ce principe à la réalisation d'un microscope ne pouvant observer que les objets situés dans ce plan de mise au point : microscope confocal. En déplaçant ce plan on obtient une information sur la rugosité de la surface, couche par couche.

Sur la partie droite de la figure, on a un exemple de mise en œuvre. La source de lumière est un laser, le détecteur est un photomultiplicateur précédé de filtres, permettant de sélectionner une seule longueur d'onde de travail pour le laser. Pour faire varier la mise au point, on peut utiliser un moteur semblable à celui de la figure 5.7 ou un moteur piézo (déplacement de la lentille ou déplacement

(3) Blouet J., Cretigny J.F. et Flamand L., *Microgéométrie et Rugosimétrie dans Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, D. David et R. Caplain, Eds. (Eyrolles, 1988), pp. 270-289.

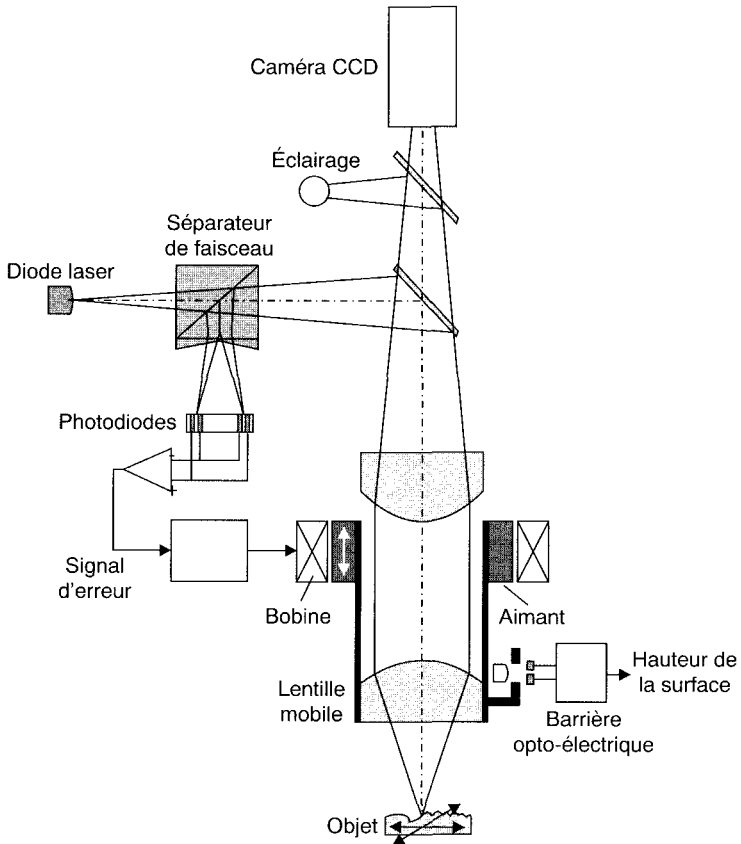


Fig. 5.7. Mesure de rugosité par focalisation dynamique, d'après document UBM-OPTILAS.

de l'objet). Pour réaliser le balayage, on peut utiliser une table XY pour déplacer l'objet ou, comme sur la figure, un « scanner » à miroirs mobiles pour agir sur le spot ; les miroirs sont montés sur des cadres de galvanomètres.

Une variante intéressante consiste à faire appel à une optique dans laquelle on a volontairement introduit des aberrations chromatiques et à utiliser un éclairage en lumière blanche. Comme pour chaque longueur d'onde, on a une image nette (plage de mesure jusqu'à $900 \mu\text{m}$), on remplace le moteur de focalisation et le photomultiplicateur par un analyseur chromatique à barette de photodiodes permettant ainsi d'accéder à une vraie mesure optique car il n'y a plus aucune pièce en mouvement dans le capteur. La figure 5.9 donne un exemple d'acquisition avec ce type de dispositif.

La résolution verticale est inférieure à 10 nm et la cadence d'acquisition des mesures est de $1\,000 \text{ points/s}$, ce qui surpasse déjà les mesures tactiles.

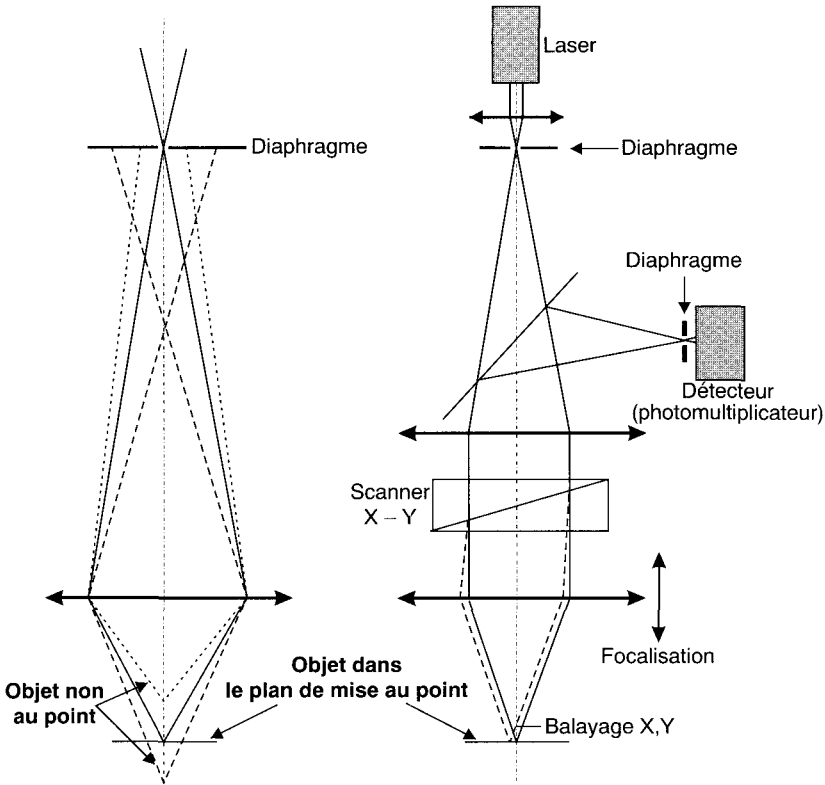


Fig. 5.8. À gauche, principe de la microscopie confocale ; à droite, exemple de mise en œuvre pour la mesure de rugosité.

Microscopies interférentielles

Rappelons brièvement le principe de l'interféromètre de Michelson⁽⁴⁾. Considérons deux miroirs perpendiculaires, M₁ et M₂, et une lame séparatrice, G, placée à 45° (Fig. 5.10).

Un rayon lumineux, monochromatique, issu de S et se rendant en M va parcourir les deux trajets SOA₁OM et SOA₂OM ; en M ces deux rayons présentent une différence de marche, Δ, égale à 2e. Si p est un entier et λ la longueur d'onde de la lumière, on observe un maximum d'intensité pour :

$$\Delta = p\lambda \tag{5.1}$$

(4) Françon M., *L'optique moderne et ses développements depuis l'apparition du laser* (Hachette-CNRS, 1986), pp. 30-36.

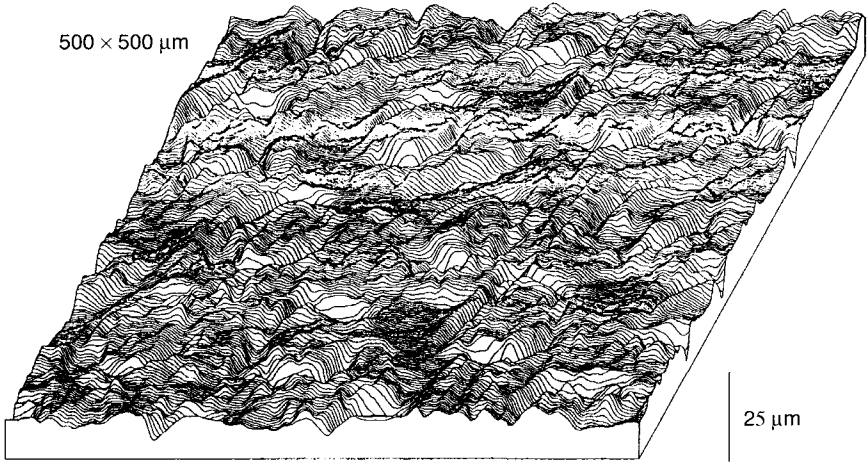


Fig. 5.9. Exemple d'acquisition, avec un dispositif confocal à analyse chromatique, sur une tôle de carrosserie automobile pour laquelle les cylindres de skin-pass ont subi un grenailage laser – cf. figure 2.4 (document STIL).

et un minimum nul pour :

$$\Delta = (2p + 1) \frac{\lambda}{2} \quad (5.2)$$

en déplaçant le miroir M_2 de Δe on observe deux maximums consécutifs pour :

$$\Delta e = \frac{\lambda}{2} \quad (5.3)$$

en admettant qu'on sait raisonnablement mesurer $1/100^\circ$ de l'intervalle entre deux franges on trouve, dans le visible, une résolution de quelques nm.

Si le miroir M_2 est « plan » on observe des franges parallèles et s'il est « ondulé » on observe les interférences de la figure 5.10b. En éclairant en lumière blanche, on observera des franges « colorées » (Fig. 5.10c).

La figure 5.11 montre trois montages qui peuvent être utilisés en microscopie interférentielle.

Le montage de Michelson nécessite de placer le prisme de séparation devant l'objectif qui doit avoir une grande distance frontale (ce qui limite le grossissement possible). Le problème est résolu avec le montage de Linnik qui permet d'accéder aux plus forts grossissements avec des objectifs à grande ouverture numérique ; en revanche, il faut deux objectifs appariés. Le montage de Mirau, avec un seul objectif, est un bon compromis car le séparateur de faisceau est moins encombrant que le prisme, par contre la perte de lumière au centre est gênante aux faibles grossissements.

À travers un microscope interférentiel, fonctionnant en éclairage monochromatique, on observe (par exemple, avec une caméra CCD) des franges d'interférences

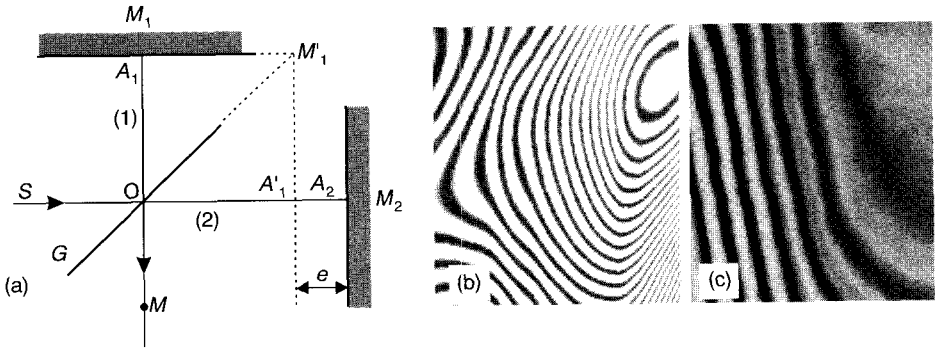


Fig. 5.10. Interféromètre de Michelson : (a) principe, (b) franges en lumière monochromatique, (c) franges en lumière blanche.

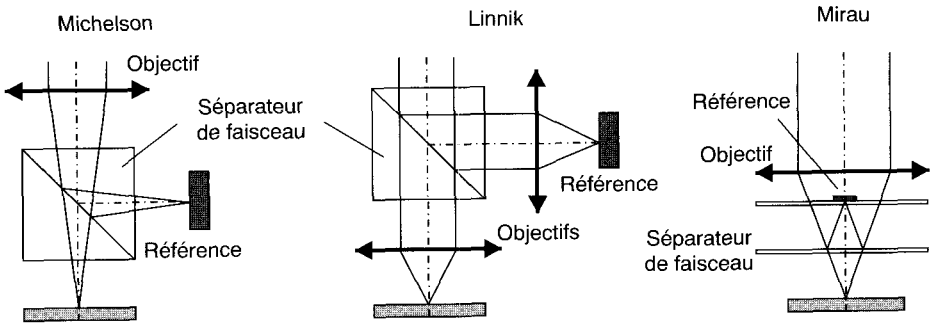


Fig. 5.11. Les trois montages fondamentaux de la microscopie interférentielle.

qui correspondent à l'altitude de l'objet et à son relief : c'est la technique du **saut de phase** utilisable avec de faibles reliefs (échantillons polis). En éclairant en lumière blanche, on obtient un « paquet » de franges dont le maximum se déplace en fonction de l'altitude de l'objet et peut être déterminé avec précision (Fig. 5.12) : technique du **glissement de franges**. L'interférométrie à saut de phase acquiert le champ complet, l'interférométrie à glissement de franges nécessite une reconstruction de l'image.

Les microscopes à glissement de franges comportent un objectif interférométrique fonctionnant selon l'un des principes de la figure 5.10, une source de lumière blanche, une caméra CCD et un porte-échantillon permettant un mouvement selon l'axe z grâce à un moteur piézoélectrique. On enregistre le réseau de franges dans chaque plan focal ; un ordinateur détermine la hauteur à partir de la position de l'objet et de la position des franges.

La résolution verticale est de l'ordre de 1 nm.

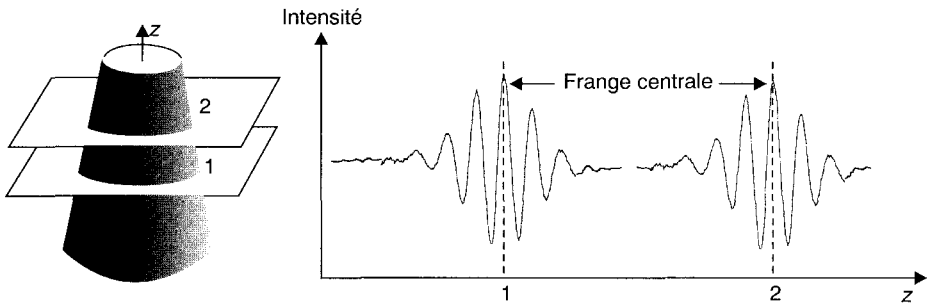


Fig. 5.12. Principe de la mesure de l'altitude par glissement de franges en lumière blanche.

Projection de franges

On projette sur la surface des séries de franges parallèles (Fig. 5.13) ; ces franges se déforment en fonction de la topographie de la surface. La caméra CCD les observe selon un angle α par rapport à la direction de projection et fournit les données au calculateur qui reconstitue la surface.

Ce procédé est applicable à la microscopie mais aussi à des dispositifs macroscopiques : amplitude d'analyse verticale jusqu'à 5 mm avec une résolution de $0,5 \mu\text{m}$, plage de mesure latérale de 20 mm.

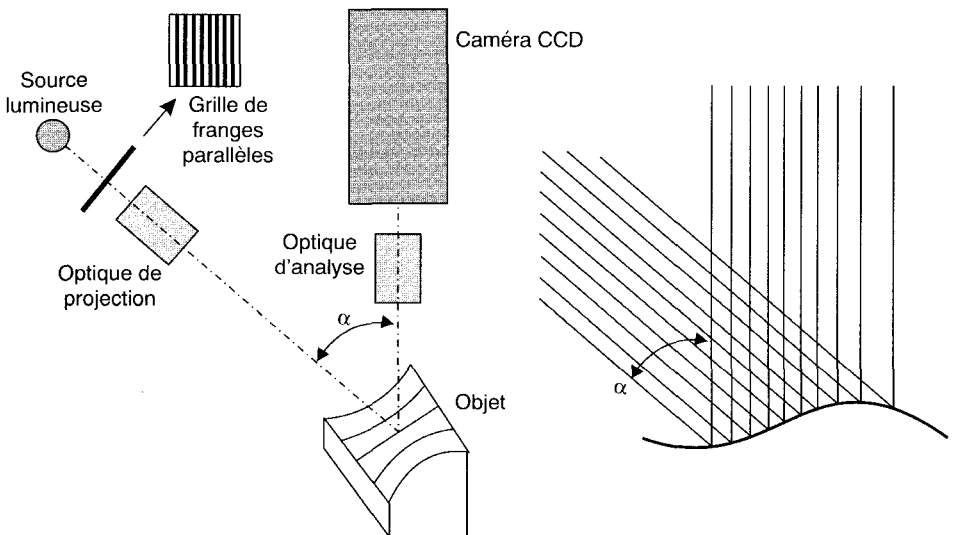


Fig. 5.13. Principe de la mesure de rugosité par projection de franges (d'après document OMECA).

Échelles de gris

On projette sur la surface une succession de trames de tailles décroissantes (Fig. 5.14) ; l'analyse des images permet de déterminer l'altitude de chaque point et de la coder entre 0 et 255 sur une échelle de gris.

La résolution de ces deux dernières méthodes est limitée par celle de la caméra CCD (par exemple 486×572 pixels) et se trouve de ce fait réduite au fur et à mesure qu'on augmente la taille de l'objet. Elle est convenable pour la mesure de la rugosité des routes ou de la peau (voir Figs. 2.1 et 2.2).

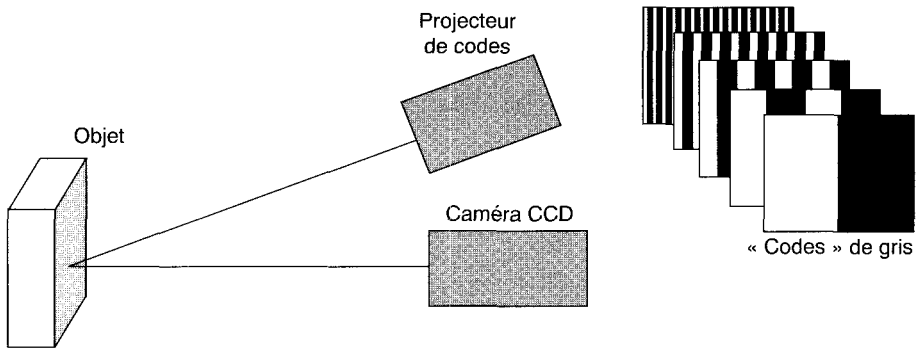


Fig. 5.14. Principe de la mesure de rugosité par la technique des échelles de gris (d'après document OMECA).

2.1.4. Microscopies en champ proche

Les microscopies en champ proche (**AFM**, **STM**) sont présentées dans ce chapitre, section 2.3 ; elles permettent d'obtenir des analyses 3D des rugosités avec une excellente résolution verticale. La figure 5.15 en montre un exemple.

2.1.5. Représentativité des différentes méthodes

Chaque méthode de mesure fait appel à un effet physique particulier : contact mécanique entre surfaces pour les méthodes tactiles, interaction lumière-matière pour les méthodes optiques, interaction avec les forces atomiques pour l'AFM. Il est clair que tout ce qui se mesure en matière de rugosité n'est pas la rugosité mais le résultat d'une interaction entre la « sonde » de mesure et la surface : cette interaction est-elle représentative ? Par ailleurs, il faut s'assurer que la mesure ne modifie pas la surface à mesurer : que devient la rugosité du papier avec un profilomètre tactile ?

La richesse des informations fournies par les figures 5.9 et 5.15 pourrait les rendre suspectes mais l'examen attentif de la figure 5.15 fait apparaître une

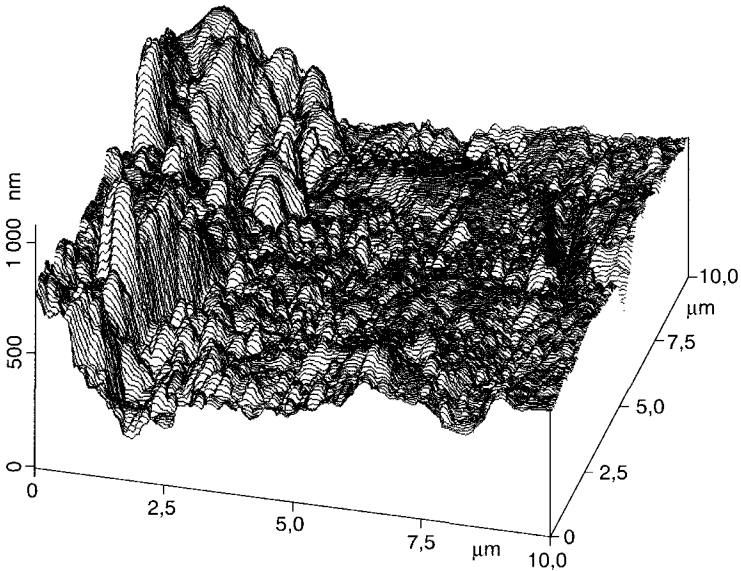


Fig. 5.15. Analyse par AFM de la rugosité d'un tube de générateur de vapeur de centrale PWR (H. Joubert, IPCMS-GSI).

texture caractéristique du procédé de mise en œuvre. Quant à la figure 5.9, il suffit de la représenter en fausses couleurs pour s'apercevoir qu'on n'a pas mesuré du bruit mais les impacts caractéristiques du traitement laser des cylindres de skin-pass utilisés lors du laminage de la tôle (Fig. 5.16).

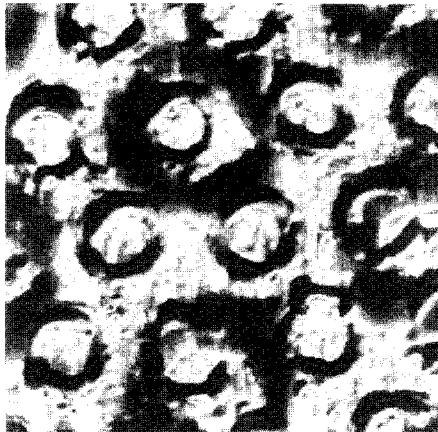


Fig. 5.16. Représentation en fausses couleurs de la figure 5.9 (zone $500 \times 500 \mu\text{m}$) : tôle laminée avec des cylindres de skin-pass ayant subi un traitement laser (cf. Fig. 2.4).

Les méthodes optiques connaissent un développement important dû à la facilité et à la rapidité de mise en œuvre. Il est vraisemblable que toutes les méthodes ne sont pas applicables à tous les matériaux et à toutes les configurations. Par exemple, sur une surface métallique, la lumière subit son propre déphasage (réflexion spéculaire, couches d'oxydes...) qui peut fausser les mesures interférométriques et générer des « défauts d'altitude » alors que l'interférométrie est une bonne méthode avec d'autres matériaux. L'emploi d'une lumière blanche, incohérente, permet de s'affranchir de la **granularité** (*speckle*) des faisceaux laser qui peut être gênante dans certains cas (en microscopie confocale en lumière blanche on peut mesurer des pentes de surface supérieures à $\pm 40^\circ$ contre $\pm 15^\circ$ avec un laser).

Les méthodes tactiles bénéficient de leur implantation industrielle confortée par de nombreuses normes ; les méthodes optiques se développeront dès que des normes, basées sur des essais croisés entre laboratoires, préciseront les moyens permettant de contrôler les performances de chaque procédé dans des conditions d'emploi précises.

2.2. Microscopie électronique à balayage – MEB

La microscopie électronique à balayage (*scanning electron microscopy* : SEM) permet d'obtenir des images des surfaces de la plupart des matériaux solides. Le grandissement peut aller de celui de la loupe ($\times 10$) à celui de microscopes électroniques à transmission fonctionnant à basse énergie (100 keV). Outre sa bonne ampleur de grandissement, la microscopie à balayage a la particularité d'offrir une très grande profondeur de champ (plusieurs centaines de micromètres). En revanche, la mesure absolue des dimensions dans le sens de la hauteur n'est pas possible.

2.2.1. Principe

Un faisceau primaire d'électrons de diamètre compris entre 5 et 20 nm et d'énergie allant de quelques keV à 50 keV est focalisé sur un échantillon. Ce faisceau est balayé sur la surface à étudier par un système de déflexion (Fig. 5.17).

Les électrons émis par l'échantillon sont détectés par un scintillateur couplé à un photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié et sert à moduler l'intensité du faisceau d'un oscilloscope dont le balayage est synchrone avec celui du faisceau primaire. À chaque point de la zone balayée sur l'échantillon correspond donc un point sur l'écran de visualisation. Le grandissement s'obtient en changeant les dimensions de la zone balayée. Le contraste de l'image observée provient pour l'essentiel des différences de relief qui existent sur l'échantillon. Trois composantes entrent en jeu :

1. l'effet de l'inclinaison de la surface par rapport au faisceau incident,
2. l'effet d'ombrage : le détecteur, monté latéralement sur le microscope, est dans une position telle que toutes les parties de l'échantillon ne le « voient » pas sous la même incidence,
3. l'effet de pointe : l'émission secondaire est plus intense sur des pointes ou sur des arêtes fines.

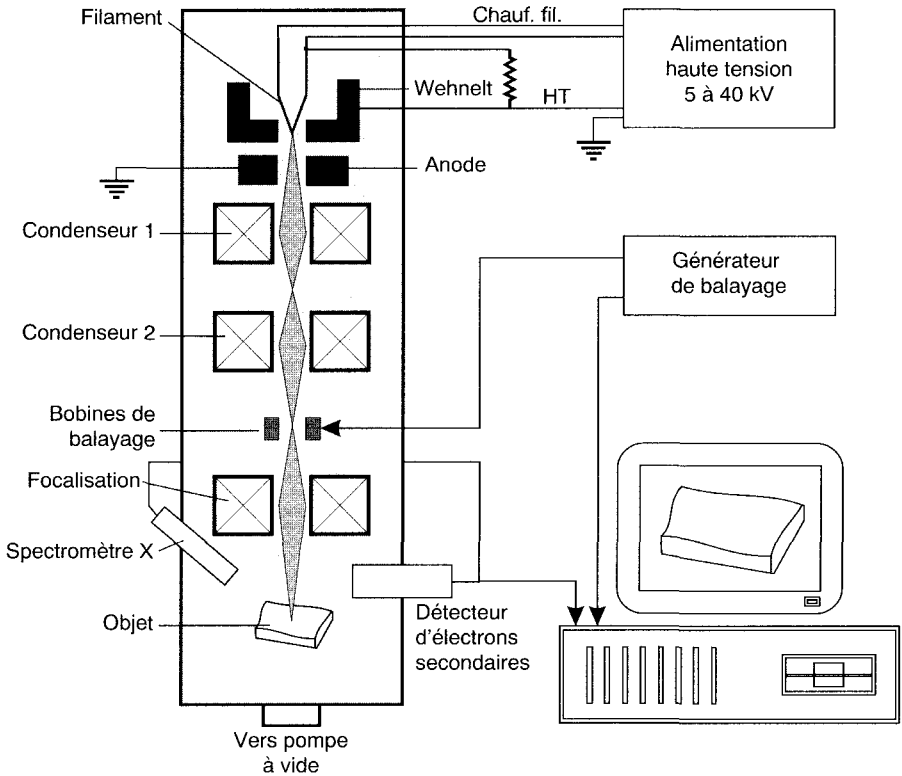


Fig. 5.17. Principe du microscope électronique à balayage.

2.2.2. Modes de fonctionnement

Dans l'interaction électron-matière, on tire profit soit des électrons secondaires (c'est l'utilisation la plus courante), soit des électrons diffusés élastiquement, soit des rayons X pour faire non plus de l'analyse morphologique mais de l'analyse chimique (Fig. 5.18).

L'image en électrons secondaires est caractérisée par une très bonne définition. La résolution latérale va de 5 à 25 nm selon les appareils. Le grandissement est le plus généralement compris entre $\times 20\,000$ et $\times 50\,000$. Les images obtenues à partir des électrons élastiques (rétrodiffusés) ont une moins bonne résolution, de l'ordre de $0,1\ \mu\text{m}$ et sont moins utilisées. Cependant, si on remplace le scintillateur par un détecteur à semi-conducteur capable d'une certaine discrimination en énergie des électrons rétrodiffusés, on peut avoir des images où le contraste croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible. Un élément lourd donnera un signal intense et apparaîtra en clair sur l'image alors

qu'un élément léger donnant un signal faible sera en sombre sur l'écran. Dans ce cas, un échantillon poli est le plus adéquat pour identifier au mieux la source du contraste, mais son emploi fait perdre l'avantage de l'analyse topographique.

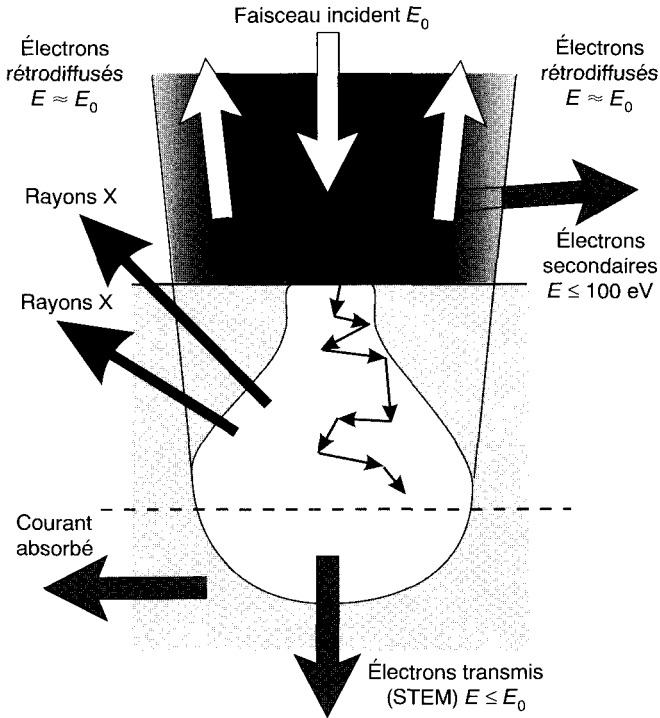


Fig. 5.18. Interactions électron-matière utilisables en microscopie électronique.

2.2.3. Préparation des échantillons

Un des grands avantages du MEB est que la taille des échantillons peut aller de quelques micromètres cubes à quelques centimètres cubes : la plupart du temps on pourra donc étudier des échantillons bruts de provenance ou très représentatifs du matériau à analyser. En métallurgie, un polissage chimique préalable permet souvent de faire ressortir certaines structures, par exemple les joints de grains. Dans tous les cas, pour pouvoir faire de bonnes images il convient de s'assurer que trois conditions sont respectées :

1. conductibilité électrique superficielle – il faut pouvoir écouler les charges superficielles qui perturbent l'émission secondaire et déforment l'image. Si on doit travailler avec des isolants, il faut au préalable évaporer sur l'échantillon

- une fine couche conductrice d'or, de carbone ou d'un alliage Au-Pd. Des épaisseurs allant de 10 à 30 nm suffisent pour assurer un bon écoulement des charges ;
2. tenue au faisceau d'électrons – la majeure partie de l'énergie primaire du faisceau est dissipée sous forme de chaleur dans l'échantillon, ce qui peut entraîner dégradation ou fusion locale. Ce sera le risque avec les polymères ou les échantillons biologiques. Dans ce cas, il faudra travailler avec de faibles tensions primaires, de l'ordre de 5 kV. Quelquefois, les échantillons amorphes tendront à recristalliser sous le faisceau, induisant une modification locale de la morphologie ;
 3. tenue au vide – pendant longtemps les échantillons biologiques devaient être étudiés après déshydratation. Récemment sont apparus des microscopes à balayage dits « environnementaux » qui permettent d'observer de tels échantillons. La résolution est moins bonne mais cela est compensé par l'observation d'un objet réel. La figure 5.19 montre un exemple d'utilisation d'un tel appareil.

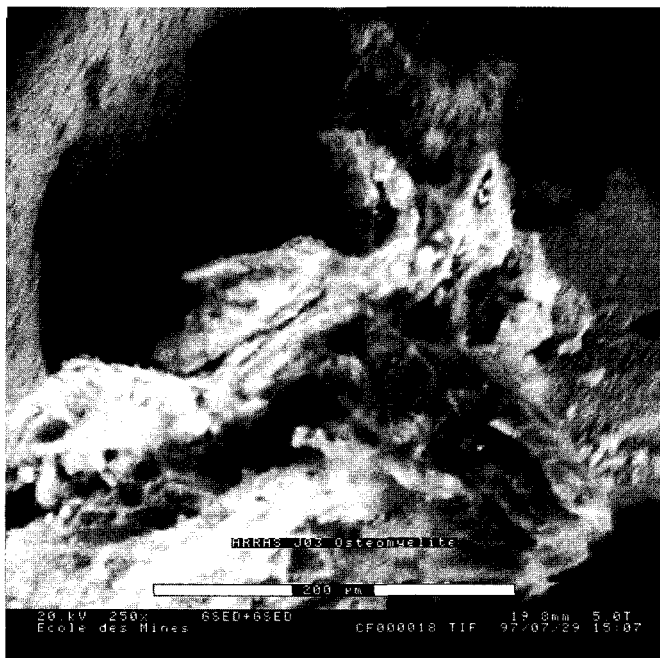


Fig. 5.19. Observation de la surface d'un os à l'aide d'un microscope environnemental. L'échantillon n'a subi aucune préparation ni étuvage préalables ; l'image en électrons secondaires est réalisée sous une pression partielle de 600 Pa de vapeur d'eau. Les conditions d'observation se prêtent bien à la réalisation de cartes de répartition des éléments chimiques à l'aide d'un détecteur Si(Li) (Document aimablement communiqué par J. Dürr – École des Mines de Douai).

2.3. Microscopies en champ proche

Dans les microscopies en champ proche, on sonde essentiellement la réponse de la rugosité de la surface à un champ de force au moyen d'une pointe qui balaye la surface⁽⁵⁾. L'amplitude latérale du balayage peut aller de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Les microscopies en champ proche permettent des résolutions spatiales latérales très élevées, meilleures que le nanomètre. La résolution en hauteur qui peut atteindre le centième de nanomètre est encore meilleure. Par ailleurs, les microscopies en champ proche sont non destructives. Elles peuvent sonder tous les matériaux et peuvent être appliquées dans divers environnements (atmosphères contrôlées ou non, liquides, vide). Il existe plusieurs sortes de microscopies en champ proche qui diffèrent selon la nature du champ qui est mesuré.

- **STM : microscopie à effet tunnel** (*scanning tunneling microscopy*). On teste un champ électrique entre la pointe et l'échantillon qui doit être conducteur ;
- **AFM : microscopie à force atomique** (*atomic force microscopy*). On sonde un champ de forces transmis à levier avec un montage dit en cantilever. Elle s'applique à tous les matériaux ;
- **MFM : microscopie à force magnétique** (*magnetic force microscopy*). On observe des variations de champ magnétique ;
- **SNOM : microscopie à champ proche optique** (*scanning near field optical microscopy*). On observe le champ d'ondes évanescentes entre une fibre optique et un échantillon transparent.

Pour des raisons essentiellement pratiques nous traiterons assez brièvement le STM qui, historiquement, a été la première méthode de champ proche et plus en détail l'AFM qui est certainement une méthode qui se développera beaucoup prochainement pour l'étude de la morphologie des surfaces à l'échelle submicroscopique. Les autres microscopies seront laissées de côté car elles n'apportent pas de résultats marquants dans le domaine de l'ingénierie des surfaces.

2.3.1. Microscopie à effet tunnel – STM

Si on approche une pointe métallique très fine suffisamment près d'une surface conductrice (c'est-à-dire à une distance de l'ordre du nanomètre) et qu'on applique une différence de potentiel comprise entre 1 mV et quelques volts, des électrons peuvent passer par effet tunnel entre un atome de la pointe et un atome de la surface sous investigation suivant les principes décrits dans le chapitre précédent.

Le courant créé, typiquement compris entre 0,1 nA et 10 nA, varie en fonction de la distance selon une loi exponentielle. Par exemple, une variation de distance

(5) Wiesendanger R., *Scanning probe microscopy and spectroscopy. Methods and applications* (Springer, Berlin, 1994).

de 0,1 nm peut provoquer une variation de courant d'un facteur 10 si on applique l'équation donnée à la fin du précédent chapitre. La figure 5.20 montre un schéma de principe de la microscopie à effet tunnel. Les déplacements précis de la pointe par rapport à l'échantillon sont contrôlés au moyen d'une série de cales piézoélectriques.

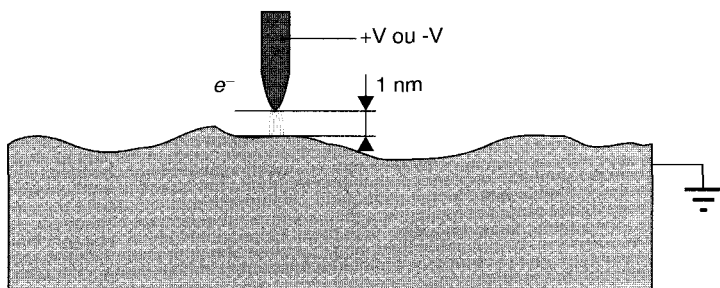


Fig. 5.20. Schéma de principe d'un microscope à effet tunnel (STM).

Il existe plusieurs modes de fonctionnement du STM : le mode à courant constant, le mode à courant variable et le mode spectroscopique.

Dans le **mode à courant constant**, une boucle d'asservissement permet de maintenir le courant à une valeur de consigne, ce qui correspond à imposer le courant tunnel et donc la distance entre pointe et échantillon. Ce mode schématisé sur la figure 5.21a est utilisé pour des échantillons présentant des rugosités importantes ou si l'on veut balayer des aires étendues (supérieures à $10 \times 10 \text{ nm}^2$).

En revanche, lorsqu'on veut étudier de faibles variations de hauteur ou des aires beaucoup plus petites, on travaille à **courant variable** (Fig. 5.21b). On réduit le rôle de la boucle d'asservissement et on déplace la pointe à hauteur constante. Les variations de courant traduisent alors des variations de distance pointe-échantillon. C'est dans ce mode qu'on peut envisager des résolutions atomiques ou moléculaires.

Le **mode spectroscopique** n'est plus une analyse topographique. Le courant tunnel I est mesuré en fonction de la différence de potentiel V appliquée entre la pointe et l'échantillon. Il permet de mettre en évidence des variations de nature chimique des éléments de la surface mais sans pouvoir faire leur identification. Il permet aussi de tester en résolution atomique les densités d'états électroniques de surface. Malgré quelques travaux effectués à l'air (Fig. 1.16 : terrasses d'or) ou sous atmosphère contrôlée, notamment en milieu électrochimique, l'utilisation du STM suppose le recours à l'ultravide. Par ailleurs, l'étude des isolants n'est évidemment pas possible. C'est pourquoi on préfère souvent utiliser une variante qui permet de travailler à l'air ou en atmosphère contrôlée sur toutes sortes de surfaces : l'AFM.

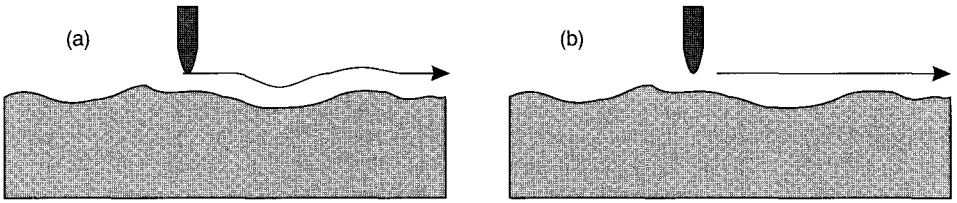


Fig. 5.21. Modes topographiques : (a) à courant constant ; (b) à courant variable.

2.3.2. Microscopie à force atomique – AFM

Au lieu de tester des champs électriques, on mesure des variations de forces d'interaction entre une pointe et une surface. Ces forces peuvent être de plusieurs types : interaction dipôle-dipôle entre les molécules à dipôle permanent ou induit (forces de Van der Waals), forces électrostatiques ou magnétiques, forces capillaires. Dans le chapitre précédent, nous avons introduit la notion de forces moléculaires au voisinage des surfaces et nous avons vu que les forces exercées entre deux surfaces géométriques dépendaient de la configuration géométrique de ces deux surfaces. Ces forces sont en général en $1/d^n$ dans la partie répulsive comme on l'a vu (Tabl. 4.IV). La pointe est en général en silicium, en diamant ou en nitrure de silicium. Elle est fixée à l'extrémité d'un levier (montage en cantilever) de faible constante de raideur ($0,01$ à 10 N.m^{-1}) qui transmet la force exercée entre la pointe et la surface (Fig. 5.22).

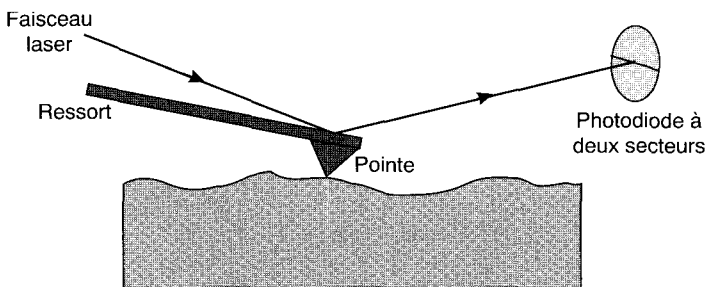


Fig. 5.22. Principe de fonctionnement de l'AFM.

L'ensemble est balayé de la même manière qu'en STM. La déflexion du cantilever permet de mesurer les forces entre pointe et surface qui sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-9} N grâce à la déviation d'un faisceau laser réfléchi sur une partie métallisée du cantilever et mesuré par une diode à quadrants. La forme de la pointe conduit aux mêmes effets que ceux décrits sur la figure 5.6.

Travail en mode contact

Il existe plusieurs modes de travail, très semblables à ceux utilisés en STM. On parle de « mode contact » quand les forces sont mesurées dans le régime « répulsif » à courte distance. Le premier mode se fait à force constante (Fig. 5.23a) : on mesure les variations de la tension appliquée à la céramique piézoélectrique pour maintenir constante la déflexion du cantilever grâce à une boucle d'asservissement. Ce mode permet de travailler sur des surfaces très rugueuses et avec des balayages larges. Sur des surfaces planes ou pour des balayages de faible amplitude, on préfère travailler à force variable en diminuant le rôle de la boucle d'asservissement et mesurer alors les variations de la déflexion du cantilever (Fig. 5.23b).

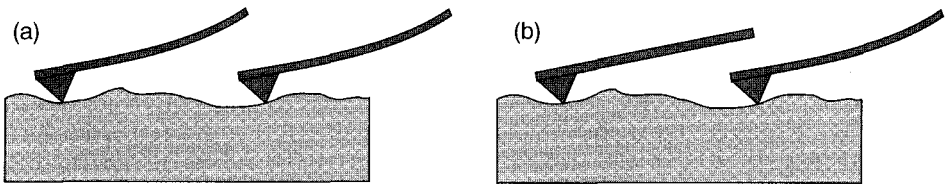


Fig. 5.23. Mesure de la topographie en AFM : (a) à force constante ; (b) à force variable.

Il existe un « mode spectroscopique » où l'on mesure la variation de la force d'interaction entre la pointe et la surface en fonction de la distance pointe-échantillon. La courbe $F(z)$ (Fig. 5.24) présente une hystérèse qui provient de la résultante des forces microscopiques d'une part (forces de Van der Waals attractives à longue distance, forces de répulsion ioniques à courte distance) et des forces macroscopiques d'autre part (forces de capillarité et d'adhésion).

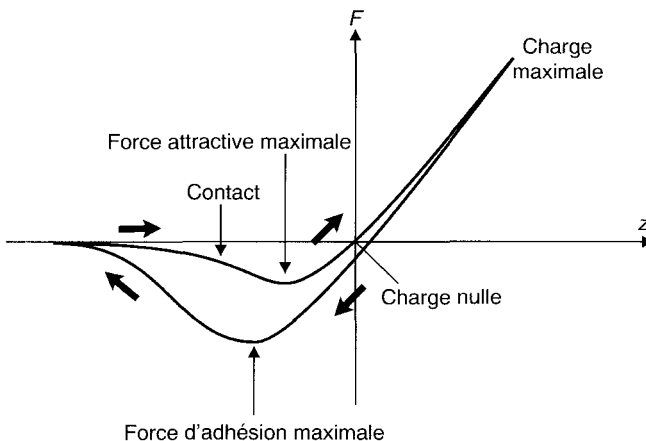


Fig. 5.24. Variation de la force entre pointe et surface en fonction de la distance z .

Ce mode permet d'étudier les propriétés mécaniques (frottement et adhésion), les déformations élastiques et plastiques et les propriétés diélectriques des surfaces.

On peut aussi travailler en force latérale : on mesure alors les forces de friction latérales avec une diode à quatre quadrants.

Travail en mode non contact

En « mode contact » les forces de capillarité résultant de la présence d'une couche d'adsorption fluide tendent à maintenir la pointe contre la surface. Dans ce cas, on a tendance à labourer la surface et l'interprétation des images risque d'être erronée. C'est notamment le cas pour les matériaux mous, visqueux ou humides. On doit alors travailler selon l'un des deux « modes non contact » possibles. Dans le premier, le **mode résonant**, on fait osciller le cantilever près de sa fréquence de résonance (une centaine de kHz) au moyen d'un élément piézoélectrique.

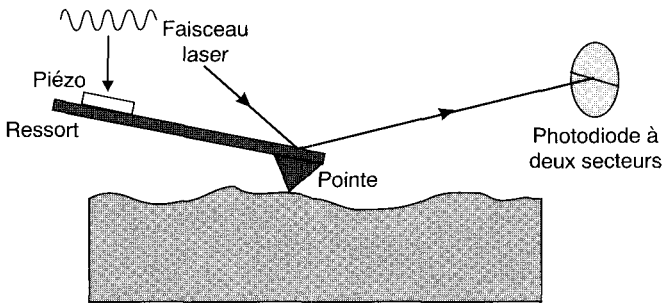


Fig. 5.25. Schéma du fonctionnement de l'AFM en mode résonant.

Le gradient de force de Van der Waals modifie la constante de force du cantilever et donc sa réponse en fréquence. La mesure peut se faire soit en modulation d'amplitude, soit en modulation de fréquence. En pratique, ce mode de fonctionnement suppose d'avoir la pointe située entre 5 et 10 nm de la surface. En-deçà de 5 nm, on risque de pénétrer dans la couche adsorbée, au-delà de 10 nm, les forces de Van der Waals ne sont plus mesurables. Puisqu'on se trouve relativement éloigné de la surface, la résolution est moins bonne et il n'est pas possible d'envisager de séparer des motifs moléculaires.

Il existe un second mode dit **tapotant** (*tapping*) où la fréquence appliquée sur le levier est beaucoup plus grande (plusieurs centaines de kHz). Dans ce cas, la pointe touche la surface lorsqu'elle est à son maximum d'élongation, mais comme l'amplitude du mouvement est grande les forces de rappel sont suffisamment fortes pour lutter contre l'attraction capillaire. En mode tapotant, on peut obtenir des résolutions aussi bonnes qu'en mode contact, une très bonne qualité d'image et un faible endommagement de l'échantillon. Évidemment, une utilisation maladroite de l'appareil peut conduire à un atterrissage trop violent de la pointe sur la surface avec comme résultat la destruction de la pointe.

3. Caractérisation mécanique

3.1. Mesures par nanoindentation

La figure 5.26 montre le principe d'un nanoindenteur permettant la mesure dynamique.

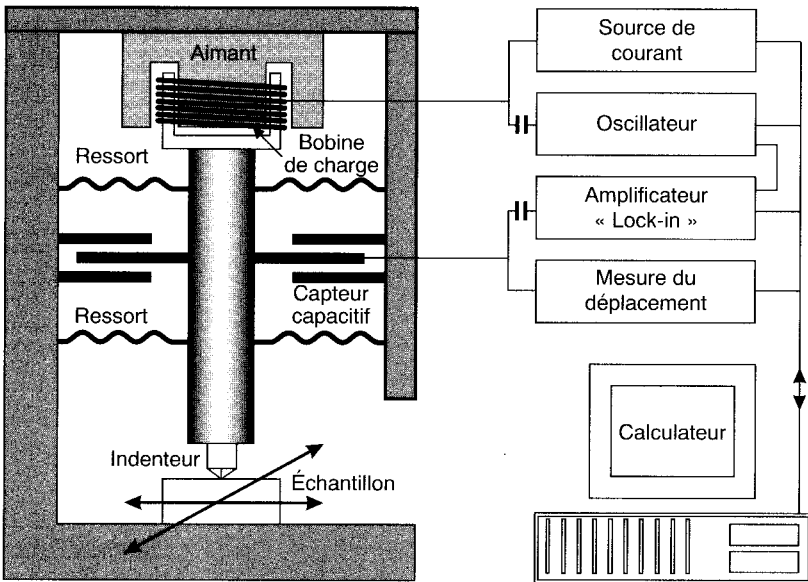


Fig. 5.26. Principe d'un nanoindenteur (d'après Nanoinstruments Inc).

L'échantillon est placé sur une table mobile qui permet de sélectionner la zone à indenter (un grain métallique par exemple) en l'amenant sous l'objectif d'une caméra vidéo. L'amplificateur à boucle verrouillée en phase (*lock-in*) permet le traitement de la modulation du signal de déplacement dans le cas de la nanoindentation dynamique (voir Sect. 3.2.4 du Chap. 2).

Il existe d'autres réalisations faisant appel à des solutions techniques différentes ; par exemple, on peut utiliser un dispositif électrostatique pour appliquer la force d'indentation⁽⁶⁾.

(6) Dargenton J.C. et Woïrgard J., Description d'un nanoindenteur à force électrostatique, *J. Phys. III France* **6** (1996) 1247-1260.

Le programme du ordinateur assure la commande de l'instrument et le traitement des signaux ; il réalise deux fonctions très importantes :

- compenser la dérive thermique,
- détecter le moment où l'indenteur touche la surface.

La figure 5.27 représente des courbes de chargement-déchargement obtenues sur différents matériaux élastiques et élastoplastiques à l'aide de l'appareil de la figure 5.26 fonctionnant en mode non modulé.

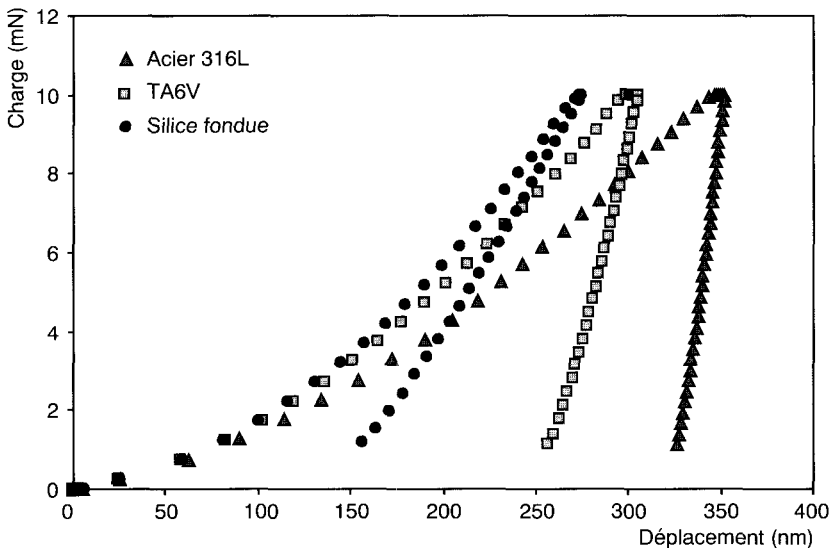


Fig. 5.27. Diagrammes de chargement-déchargement obtenus sur de la silice fondue (comportement élastique), sur l'alliage de titane TA6V et sur l'acier inoxydable austénitique 316L.

La figure 5.28 montre l'intérêt de la nanoindentation pour étudier l'effet de certains traitements de surface comme l'implantation ionique à haute énergie d'ions azote (10^{18} at.cm⁻²) dans de l'acier inoxydable 316L. On met en évidence l'écroissage créé lors du polissage de l'échantillon et l'augmentation de dureté due à l'implantation ; on observe également l'effet d'un recuit qui provoque la formation de nitrures.

La figure 5.29 montre l'application de la nanoindentation (en mode dynamique) à la caractérisation de couches minces d'aluminium déposées sur du verre. On observe un « plateau » de dureté dont la longueur est liée à l'épaisseur des couches ; l'augmentation de dureté sur les premiers 10-30 nm correspond à l'oxydation des couches (formation d'alumine).

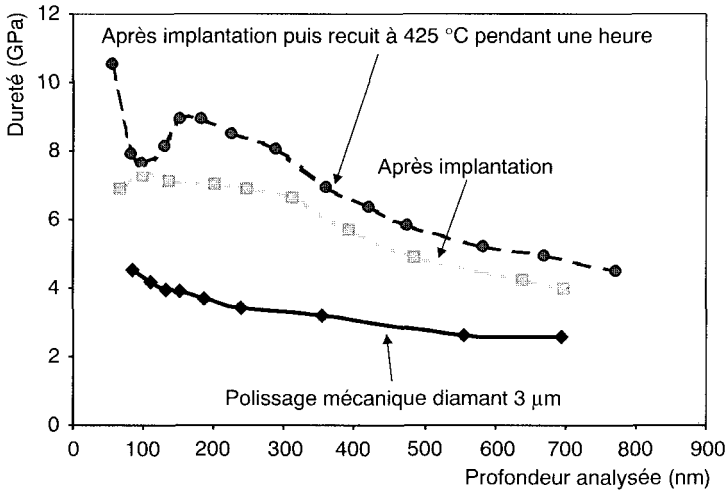


Fig. 5.28. Analyse par nanoindentation d'un échantillon d'acier inoxydable 316L implanté, à haute énergie, avec 10^{18} at.cm⁻² d'azote (H. Pelletier, ENSAIS-LMCM).

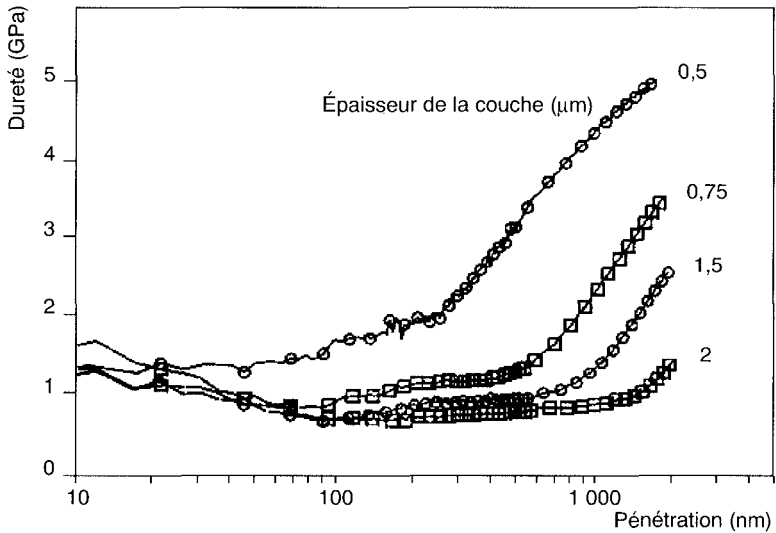


Fig. 5.29. Nanoindentation dynamique de couches minces d'aluminium déposées sur du verre (document INSTRUMAT).

3.2. Mesure des contraintes superficielles

Dans le chapitre 2, nous avons indiqué qu'il existe trois ordres de contraintes dans les matériaux cristallins :

- les contraintes du premier ordre, ou macrocontraintes notées σ^I , qui affectent plusieurs grains du métal et correspondent à une valeur moyenne pour ces grains ;
- les contraintes du deuxième ordre, ou microcontraintes homogènes notées σ^{II} , qui correspondent aux contraintes moyennes pour chaque grain ;
- les contraintes du troisième ordre, ou microcontraintes hétérogènes notées σ^{III} , qui correspondent aux fluctuations à l'intérieur des grains.

Trois familles de méthodes distinctes servent à mesurer les contraintes superficielles :

- la **relaxation mécanique** : en enlevant de la matière sur une pièce possédant des contraintes superficielles, on rompt l'équilibre de ces contraintes ; cet équilibre se rétablit au prix d'une nouvelle répartition des contraintes qui engendre des déformations des parties non modifiées. On mesure ces déformations à l'aide de jauges de déformation, de vernis craquelants ou directement (flèche d'un barreau par exemple). Ces méthodes sont connues sous différentes variantes : méthode de Sachs, méthode de la flèche, méthode du trou...
- la **déformation homogène du réseau cristallin** : on mesure, par diffraction de rayons X ou de neutrons, la variation des paramètres du réseau afin d'en déduire les contraintes par application des lois de l'élasticité ;
- les **effets physiques** : les contraintes peuvent modifier certaines propriétés physiques des matériaux.

Le tableau 5.III résume les principales méthodes de mesure⁽⁷⁾.

Dans ce qui suit, nous nous limiterons aux méthodes de mesure basées sur l'emploi des rayons X⁽⁸⁾ à ⁽¹²⁾.

(7) Macherauch E. et Kloos K.H., *Residual stresses in science and technology*, E. Macherauch et V. Hauk, Eds. (DGM, 1987), pp. 3-26.

(8) Castex L., Lebrun J.L., Maeder G. et Sprauel J.M., *Mesures de contraintes résiduelles par diffraction X*, *Pub. Sci. Tech.* **22** (ENSAM, Paris, 1981).

(9) Saint-Étienne A., Lecroisey F. et Miège B., *La mesure des contraintes résiduelles, méthode de détermination par rayons X*, *Mém. Tech. CETIM* **33** (1978).

(10) Maeder G. et Lebrun J.L., *Mesures de contraintes*, Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces, D. David et R. Caplain, Eds. (Eyrolles, Paris, 1988), pp. 251-269.

(11) Broll N. et Krier J., *Méthodes avancées en diffraction X, applications industrielles* (Formation continue ENSAIS-ULP, 1996).

(12) *Analyse des contraintes résiduelles par diffraction des rayons X et des neutrons*, Colloque de métallurgie, Saclay, 7 avril 1994, A. Lodini et M. Perrin, Eds. (Édition CEA, Saclay, 1996).

Tableau 5.III. Principales méthodes de détermination des contraintes résiduelles.

Méthodes	Types de mesure	Types de contrainte résiduelle	Caractères
Relaxation mécanique	Déformation macroscopique superficielle	1 ^{er} ordre	Destructif ou semi-destructif (mesures en surface)
Diffraction des rayons X	Déformation homogène de réseau	Principalement 1 ^{er} ordre, 2 ^e ordre, parfois 3 ^e ordre	Non destructif si limité aux mesures en surface
	Déformation homogène de réseau	1 ^{er} et 2 ^e ordres	Non destructif
	Déformation homogène de réseau	2 ^e et 3 ^e ordres	Non destructif
Diffraction de neutrons	Déformation homogène de réseau	1 ^{er} et 2 ^e ordres	Non destructif
Diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD)		2 ^e et 3 ^e ordres	Non destructif
Ultrasons	Vitesse de propagation des ondes ultrasonores	1 ^{er} , 2 ^e et 3 ^e ordres	Non destructif
Magnétisme	Bruit Barkhausen	1 ^{er} et 2 ^e ordres	Non destructif

3.2.1. Emploi des rayons X

Les rayons X permettent la mesure très précise des distances interréticulaires d_{hkl} entre plans d'une même famille $\{hkl\}$ par application de la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (5.4)$$

θ est l'angle de réflexion et λ est la longueur d'onde du rayonnement monochromatique.

En pratique, on utilise un montage goniométrique du type θ - 2θ , adapté aux matériaux polycristallins.

La pénétration des rayons X limite la mesure à une épaisseur de matériau comprise entre quelques μm et quelques dizaines de μm , c'est-à-dire à un domaine bien adapté à la mesure des contraintes superficielles. Sur un matériau monophasé et tel que $\sigma^I = 0$, on mesure la même valeur de d_{hkl} pour une même famille $\{hkl\}$, quelle que soit l'orientation, par rapport au faisceau de rayons X, des cristaux placés en condition de diffraction (Fig. 5.31).

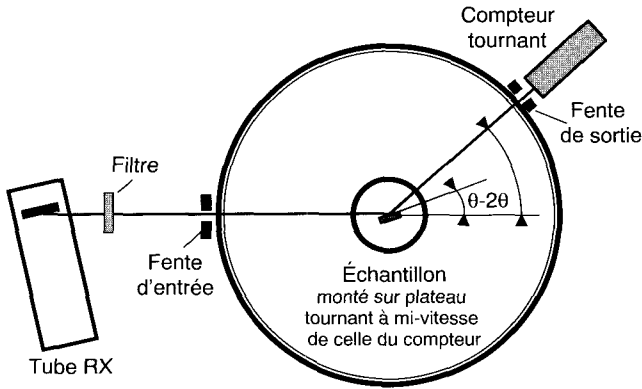


Fig. 5.30. Goniomètre θ - 2θ utilisé pour la diffraction dite des poudres.

Si la loi de Bragg est vérifiée pour une famille de plans $\{hkl\}$ équidistants de d_0 , on remarque que seuls les plans parallèles à la surface (cristaux A et B) peuvent donner lieu à une diffraction. Pour observer cette diffraction sur le cristal C, il faut tourner le matériau d'un angle ψ ; en faisant varier ψ on peut amener tous les cristaux de la surface ou de son voisinage dans les conditions de Bragg.

Les contraintes superficielles modifient les distances interréticulaires (loi de Hooke) ; cette modification, qui dépend de l'orientation des cristaux par rapport à la surface, se traduit par un décalage du pic de diffraction (Fig. 5.32).

En faisant varier ψ on mesure d_{hkl} sur des cristaux plus ou moins contraints et on peut facilement comprendre qu'il est possible de déduire les contraintes de la variation de d_{hkl} en fonction de ψ . La distance interréticulaire est la jauge de mesure des déformations. La mesure n'est possible que si le matériau diffracte correctement : petits grains orientés aléatoirement (absence de texture, anneaux de diffraction non ponctuels).

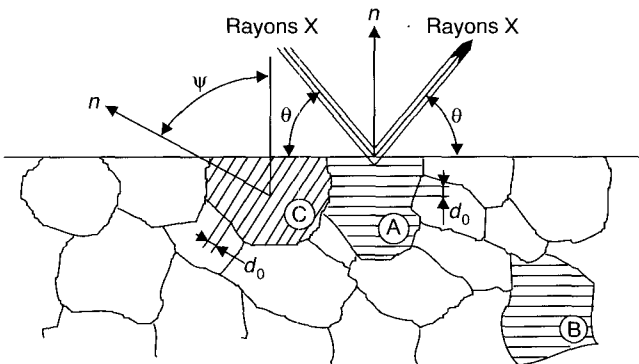


Fig. 5.31. Surface non contrainte.

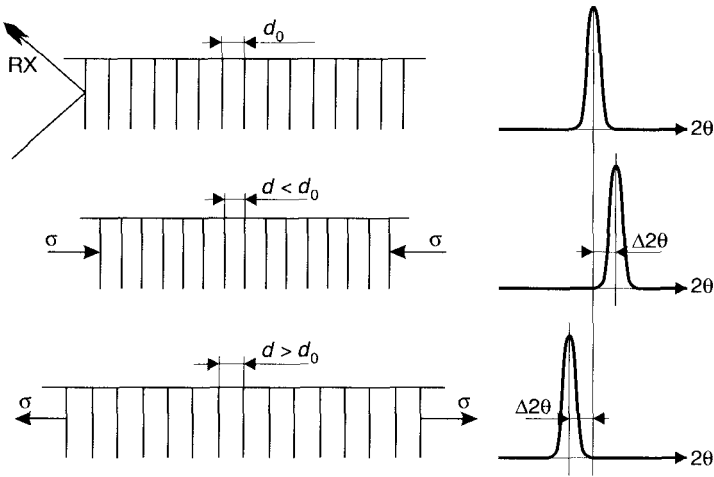


Fig. 5.32. Surface contrainte (déformation homogène).

Les microcontraintes correspondent à une répartition non uniforme des contraintes et provoquent des déformations locales des cristaux (Fig. 5.33). Chaque grain est équivalent à une juxtaposition de petits domaines de cohérence ou cristallites. La raie de diffraction globale est élargie par les contributions de tous ces cristallites ; à partir de la largeur des raies de diffraction, on peut calculer les microcontraintes.

Pour mettre en œuvre la mesure des contraintes à l'aide des rayons X, il faut bien choisir :

- la longueur d'onde,
- les plans cristallins.

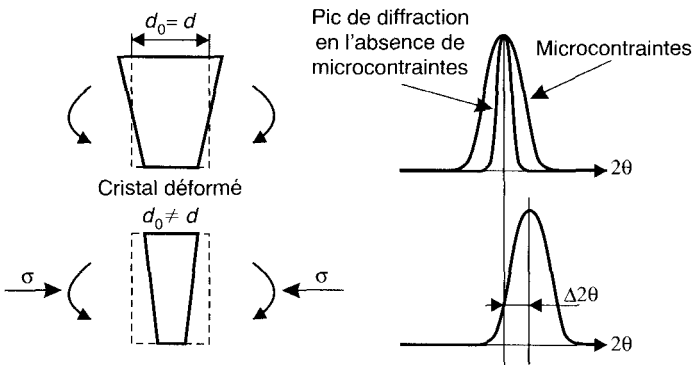


Fig. 5.33. Effet d'une déformation non homogène.

Longueur d'onde du rayonnement : on utilise un rayonnement de longueur d'onde suffisante pour ne pas exciter la fluorescence du matériau qui introduirait un fond parasite prohibitif.

Par exemple, pour mesurer les contraintes sur le fer ($\lambda_{FeK\alpha} = 0,1937 \text{ nm}$) il est préférable d'utiliser un tube à anode de chrome ($\lambda_{CrK\alpha} = 0,2291 \text{ nm}$) et non un tube à anode de cuivre ($\lambda_{CuK\alpha} = 0,1542 \text{ nm}$).

Plans de diffraction : en différentiant la loi de Bragg on a :

$$\Delta d \sin \theta + d \cos \theta \Delta \theta = 0$$

$$\Delta \theta = - \frac{1}{\cotg \theta} \frac{\Delta d}{d} \tag{5.5}$$

ou, étant donné que pour un angle θ le pic est à 2θ :

$$\Delta 2\theta = - \frac{2}{\cotg \theta} \frac{\Delta d}{d} = - \frac{2}{\cotg \theta} \varepsilon$$

$$\varepsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \tag{5.6}$$

Pour obtenir le maximum de sensibilité, on doit utiliser les plans qui correspondent à une diffraction aux grands angles. Par exemple, pour le fer à l'état ferritique, on peut utiliser le plan (211) qui correspond, pour la radiation $K\alpha$ du chrome, à un angle 2θ de $156,20^\circ$.

3.2.2. Détermination des contraintes principales

La figure 5.34 représente les ellipsoïdes des contraintes et des déformations à la surface d'un matériau.

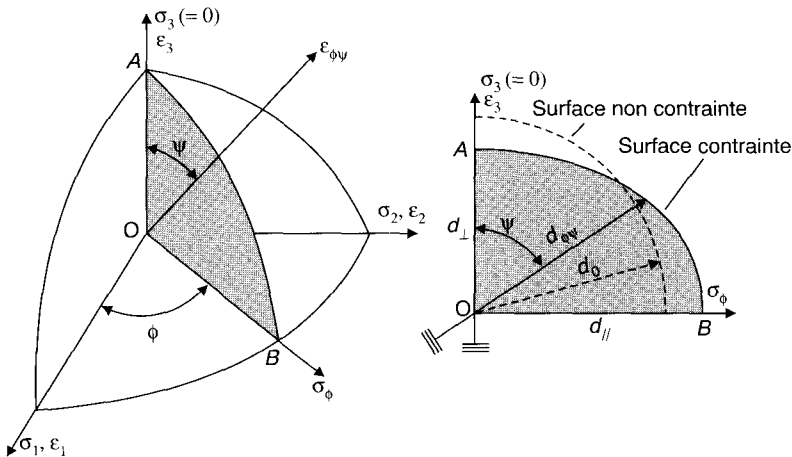


Fig. 5.34. Contraintes et déformations en surface.

Les lois de l'équilibre imposent $\sigma_3 = 0$ en surface ; la loi de Hooke généralisée devient :

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{E} [\sigma_1 - \nu(\sigma_2 + \sigma_3)] = \frac{1}{E} (\sigma_1 - \nu\sigma_2) \tag{5.7}$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{E} [\sigma_2 - \nu(\sigma_1 + \sigma_3)] = \frac{1}{E} (\sigma_2 - \nu\sigma_1) \tag{5.8}$$

$$\varepsilon_3 = \frac{1}{E} [\sigma_3 - \nu(\sigma_1 + \sigma_2)] = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \tag{5.9}$$

La déformation $\varepsilon_{\phi\psi}$ s'exprime, en fonction des déformations principales, par :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = a_1^2 \varepsilon_1 + a_2^2 \varepsilon_2 + a_3^2 \varepsilon_3 \tag{5.10}$$

a_1, a_2, a_3 sont les cosinus directeurs :

$$a_1 = \sin \psi \cos \phi$$

$$a_2 = \sin \psi \sin \phi$$

$$a_3 = \cos \phi$$

de même :

$$\sigma_\phi = a_1^2 \sigma_1 + a_2^2 \sigma_2 = \sigma_1 \cos^2 \phi + \sigma_2 \sin^2 \phi \tag{5.11}$$

À partir des équations précédentes on peut établir la relation fondamentale entre contraintes et déformations, appelée loi des $\sin^2 \psi$ ($\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_\perp$) :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) = \frac{1+\nu}{E} \sigma_\phi \sin^2 \psi - \varepsilon_\perp \tag{5.12}$$

c'est l'équation d'une droite dans le plan $\varepsilon_{\phi\psi}, \sin^2 \psi$ (Fig. 5.36).

$$\sigma_\phi = \left(\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_\perp \right) \frac{E}{1+\nu} \frac{1}{\sin^2 \psi} \tag{5.13}$$

pour $\psi = 0$ on mesure d_\perp d'où :

$$\varepsilon_\perp = \frac{d_\perp - d_0}{d_0} = -\frac{\nu}{E} (\sigma_1 + \sigma_2) \tag{5.14}$$

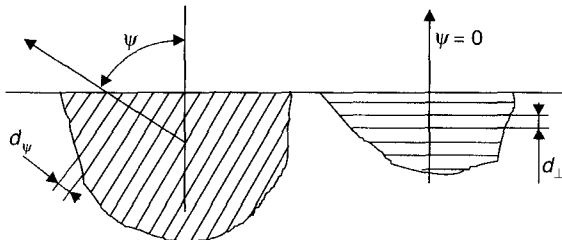


Fig. 5.35. Définition de d_ψ et d_\perp .

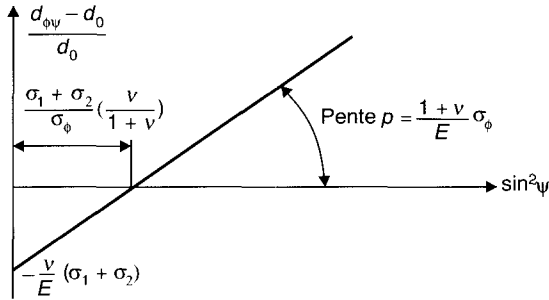


Fig. 5.36. Droite des $\sin^2\psi$.

de même :

$$\varepsilon_{\phi\psi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_0}{d_0} \tag{5.15}$$

On peut écrire :

$$\varepsilon_{\phi\psi} - \varepsilon_{\perp} = \frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_0} \approx \frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} \tag{5.16}$$

à partir de (5.14) et (5.11), on a :

$$\sigma_{\phi} = \frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} \frac{E}{1 + \nu} \frac{1}{\sin^2 \psi} \tag{5.17}$$

À partir de la relation (5.17) on peut déterminer les contraintes principales σ_1 et σ_2 dans le plan de la surface ; la relation (5.11) montre qu'il y a trois inconnues σ_1 , σ_2 et ϕ : il faut effectuer 3 mesures dans des directions différentes mais on préfère, en général, la méthode du $\sin^2\psi$; de (5.17) on déduit :

$$\frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_{\phi} \sin^2 \psi \tag{5.18}$$

c'est l'équation d'une droite, passant par l'origine, dans le plan $\frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}}, \sin^2 \psi$.

Cette droite et la précédente conduisent à la même mesure (elles sont parallèles) mais on s'affranchit de la mesure de d_0 en supposant que $d_0 = d_{\perp}$. La grandeur mesurable la plus immédiate pour un expérimentateur est le décalage $\Delta 2\theta$ des raies de diffraction ; d'après (5.6) on a :

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{1}{2} \frac{\Delta 2\theta}{\text{tg}\theta} = \frac{d_{\phi\psi} - d_{\perp}}{d_{\perp}} \tag{5.19}$$

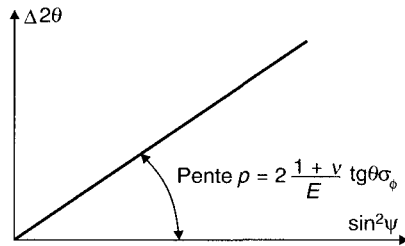


Fig 5.37. Autre forme de la droite des $\sin^2\psi$.

et (5.18) devient :

$$\Delta 2\theta = 2 \frac{1+\nu}{E} \operatorname{tg}\theta \sigma_\phi \sin^2 \psi \quad (5.20)$$

En pratique, on explore ψ entre $+45^\circ$ et -45° en effectuant la mesure sur des angles intermédiaires de manière à vérifier la linéarité en fonction de $\sin^2\psi$. Cette linéarité n'est pas toujours obtenue.

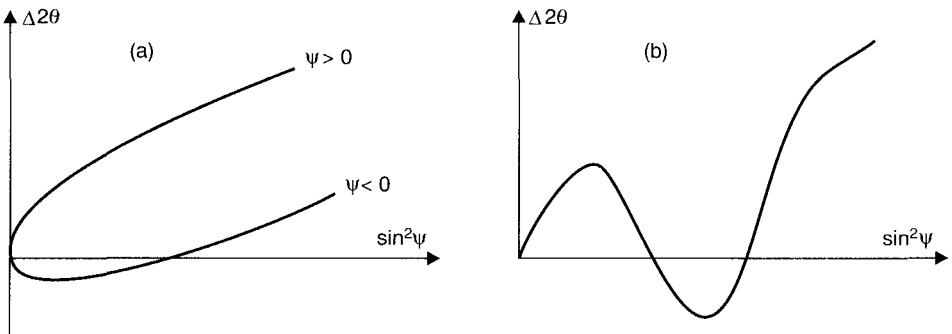


Fig. 5.38. Quelques cas de non linéarité : (a), dédoublement de la loi des $\sin^2\psi$ en raison d'une multiaxialité des contraintes (ψ -splitting) (contraintes de cisaillement), (b), effet d'une orientation préférentielle (texture).

3.2.3. Mise en œuvre des mesures

On peut mesurer les contraintes « sur le terrain » ou en laboratoire :

- sur le terrain, on utilise des appareils portables qu'on installe « autour » de la pièce à mesurer. Cette méthode est la seule possible pour de très grosses

pièces (turbines, gros engrenages) mais nécessite de prendre des mesures de sécurité vis-à-vis des rayonnements, adaptées à chaque cas ;

- au laboratoire, on utilise des diffractomètres universels qui permettent facilement de mesurer des contraintes sur des petites pièces industrielles.

Deux configurations sont possibles :

- le montage ψ pour lequel la mesure est effectuée par rotation de la surface autour d'un axe situé dans le plan source-échantillon-détecteur ;
- le montage Ω pour lequel on effectue la mesure par rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan source-échantillon-détecteur.

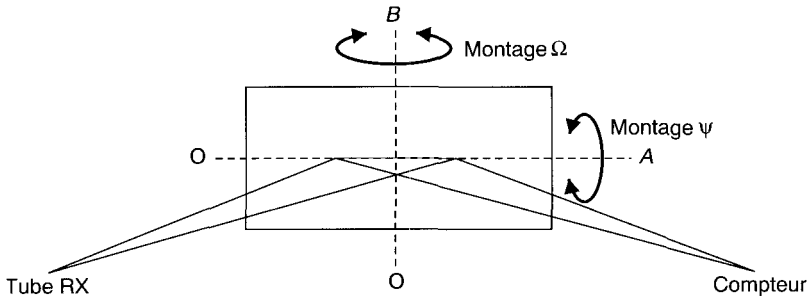


Fig. 5.39. Montage ψ (rotation autour de OA) et montage Ω (rotation autour de OB).

La figure 5.40 donne le principe d'un montage de mesure classique et la figure 5.41 montre sa mise en œuvre sur un goniomètre classique. On remarquera les dispositions prises par le constructeur pour permettre l'accès aux plus grands angles possibles.

Le déplacement en 2θ est imposé par un moteur pas à pas, ce qui permet de disposer de pics numérisés. Un traitement informatique permet de déterminer leur position précise à l'aide d'algorithmes bien adaptés (par exemple : recherche du maximum, recherche du centroïde tel que le pic soit divisé en deux aires égales...). On peut éviter la rotation en 2θ en utilisant un compteur linéaire couvrant un domaine angulaire suffisant pour enregistrer le pic en une opération.

Suivant la géométrie de l'appareil et la forme des raies, il est souvent nécessaire d'effectuer les corrections **LPA** (*Lorentz-polarisation-absorption*) ; celles-ci ne sont nécessaires que lorsque le pic dépasse une largeur à mi-hauteur de 5° . Le plus important est certainement de régler correctement la position de l'échantillon par rapport au faisceau.

La mesure des contraintes superficielles est une méthode non destructive. Par contre, lorsqu'on désire déterminer le profil de contraintes en profondeur, on doit procéder à une série de mesures après élimination des couches superficielles successives par dissolution chimique. On retrouve le profil en écrivant que les contraintes mesurées après enlèvement de la couche précédente sont la

somme des contraintes induites par cet enlèvement et des contraintes préexistantes (celles qu'on veut déterminer). On trouvera un exemple d'application au chapitre 7, section 1.

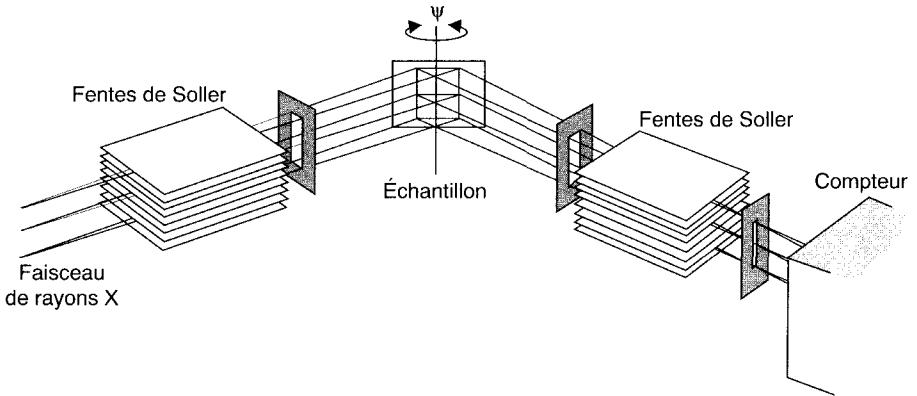


Fig. 5.40. Exemple de montage Ω .

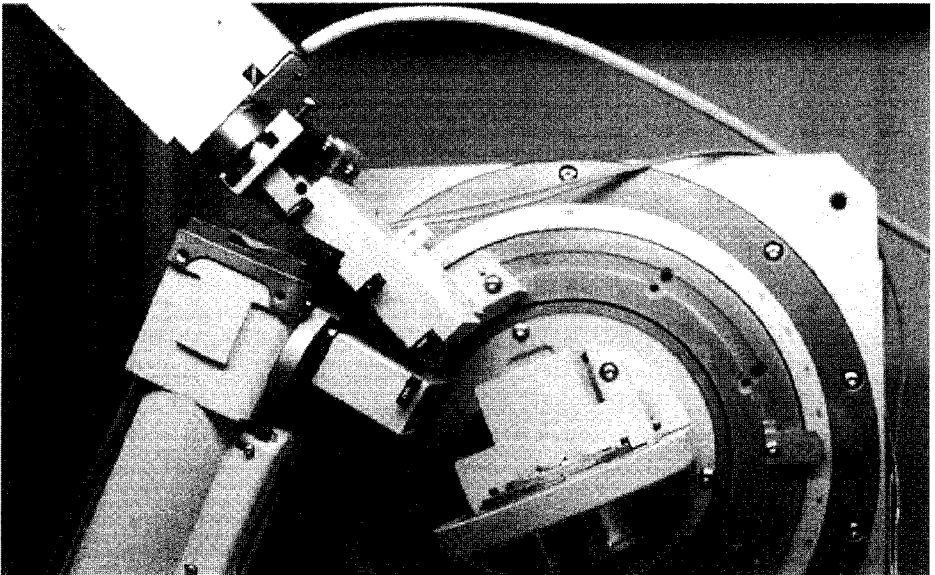


Fig. 5.41. Mise en œuvre du montage de la figure précédente (ENSAIS-LMCM).

3.2.4. Techniques avancées

Évaluation des microcontraintes

Dans un grain de métal écroui, le réarrangement des dislocations conduit à la formation d'une mosaïque de domaines de cohérence, de taille D . Chaque domaine subit une déformation élastique ε différente d'un domaine à l'autre, l'ensemble des grains subit une déformation moyenne qui peut être exprimée par la racine carrée de la déformation quadratique moyenne, soit $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$. L'élargissement des raies de diffraction résulte de la superposition de deux phénomènes : la taille, D , des domaines et la variation des d_{hkl} représentée par $\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Il est important de séparer D et $\langle \varepsilon^2 \rangle$ qui permettent de remonter à la valeur moyenne de la densité de dislocation et au calcul de l'énergie élastique emmagasinée dans le matériau.

Il existe différents modèles permettant cette séparation comme celui de Warren-Averbach basé sur l'analyse de Fourier des profils de raies.

Problème des constantes d'élasticité radiocristallographiques

Les constantes d'élasticité radiocristallographiques (CER) sont les constantes relatives au réseau cristallin ; en effet, beaucoup de cristaux sont anisotropes et on constate que les valeurs de E et ν varient selon les directions cristallographiques. Les CER sont notées $E^{(hkl)}$ et $\nu^{(hkl)}$ afin de les distinguer des constantes macroscopiques E et ν . L'élasticité est anisotrope pour tous les métaux ; par exemple dans le cas du fer α on a $E^{(100)} = 132$ GPa et $E^{(111)} = 260$ GPa.

Il est nécessaire de connaître ces constantes pour mesurer les contraintes dans des matériaux comme les céramiques. On les détermine sur des échantillons monocristallins qu'on soumet à des contraintes de flexion⁽¹³⁾.

Contraintes dans les couches minces

Tous les revêtements superficiels, qu'il s'agisse de dépôts électrolytiques épais ou de couches minces, introduisent des contraintes superficielles qui se répercutent sur les propriétés de ces couches. La genèse de ces contraintes est directement liée à la technique de dépôt⁽¹⁴⁾. Les techniques à basse énergie (quelques eV), comme l'évaporation, provoquent des contraintes de traction alors que les techniques à haute énergie (énergie supérieure à plusieurs eV), comme l'ablation laser (PLD), peuvent provoquer des contraintes de compression. Des contraintes élevées peuvent être obtenues avec des matériaux réfractaires comme le tantale⁽¹⁵⁾, le tungstène ou le molybdène pour lesquels le module d'élasticité est grand.

{13} Cifarelli T., Kämpfe A., Eigenmann B. et Löhe D., Analyse des constantes d'élasticité radiocristallographiques et des contraintes résiduelles d'usinage des céramiques AlN par diffraction des rayons X, *J. Phys. IV France* **8** (1998) Pr 5-125.

{14} Badawi K.F., dans la référence (12), pp. 233-248.

{15} Chekour L., Krier J., Halimi R. et Cornet A., Analyse de dépôts PVD de tantale par diffraction X, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 251-258.

La mesure des contraintes dans ces couches, par diffraction X, est possible, malgré un certain nombre de difficultés :

- l'intensité diffractée est faible et les pics sont larges,
- les couches sont généralement texturées,
- on connaît mal les paramètres cristallins de ces couches et leurs constantes d'élasticité radiocristallographiques,
- la contribution du substrat est importante et on a souvent des gradients de contraintes.

La mesure des contraintes dans les couches minces est un domaine en cours de développement ; on y fait appel à des montages ψ sous incidence rasante. On peut aussi utiliser la **diffraction d'électrons rétrodiffusés** ou **EBSD** (*electron backscattered diffraction*).

4. Caractérisation structurale

4.1. Diffraction rasante et réflectométrie X

Au chapitre 4 (Sect. 1.2.4), nous avons présenté les propriétés optiques des rayons X et montré qu'il existe un angle critique de réflexion totale α_C pour lequel une grande partie du faisceau est réfléchi alors que le reste est absorbé dans une couche parallèle à la surface (α_C est de l'ordre de quelques dixièmes de degré). Cette couche a une très faible épaisseur, inférieure à 10 nm (alors que la pénétration normale des rayons X usuels est de l'ordre d'une dizaine de μm) ; par diffraction et fluorescence (Chap. 4) on obtient des informations précieuses sur cette couche.

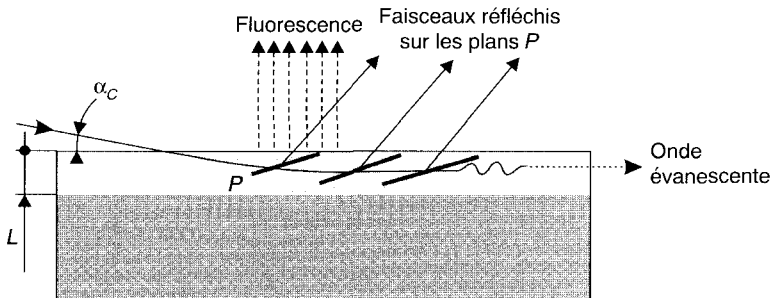


Fig. 5.42. Diffraction et fluorescence X sous incidence rasante ; le rayonnement diffracté est formé de faisceaux parallèles.

Comme nous l'avons indiqué, on peut faire varier l'angle d'incidence vers des valeurs légèrement supérieures à α_C (au maximum d'un rapport 2) et « explorer »

des épaisseurs plus importantes (200 à 300 nm) ; c'est une bonne méthode d'étude des systèmes multicouches.

L'incidence rasante peut être installée sur un goniomètre standard ; la figure 5.43 indique le schéma du montage et la figure 5.44 en montre la mise en œuvre.

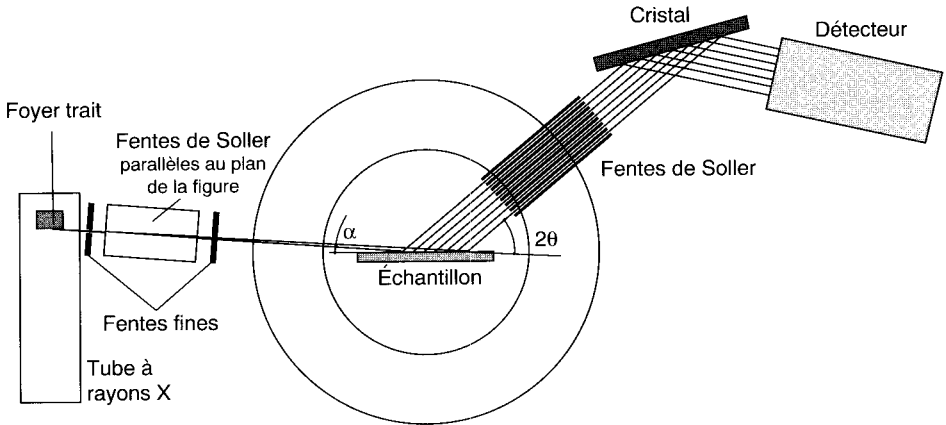


Fig. 5.43. Montage de diffraction X sous incidence rasante.

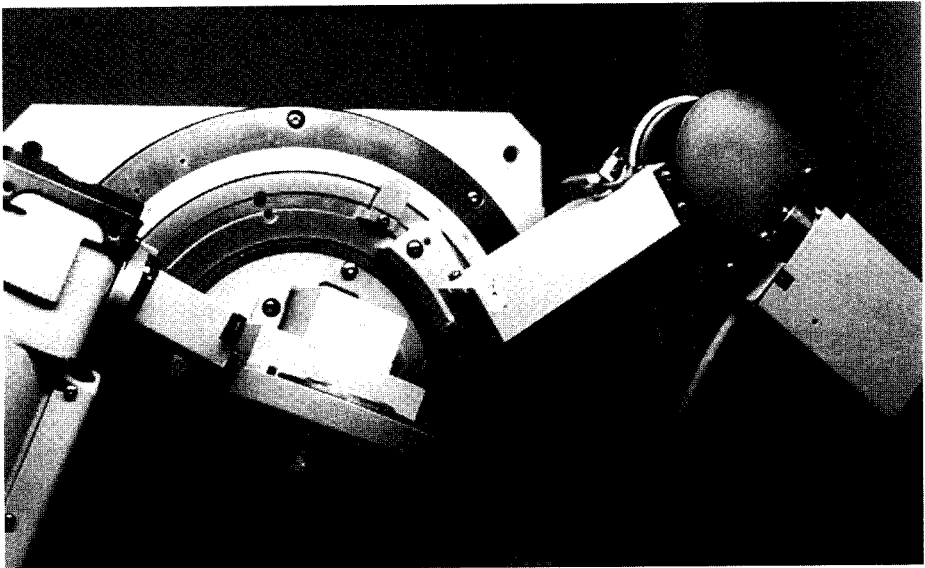


Fig. 5.44. Mise en œuvre de la diffraction X rasante (ENSAIS-LMCM).

La figure 5.45 montre les spectres de diffraction réalisés sur un système multicouche⁽¹⁶⁾.

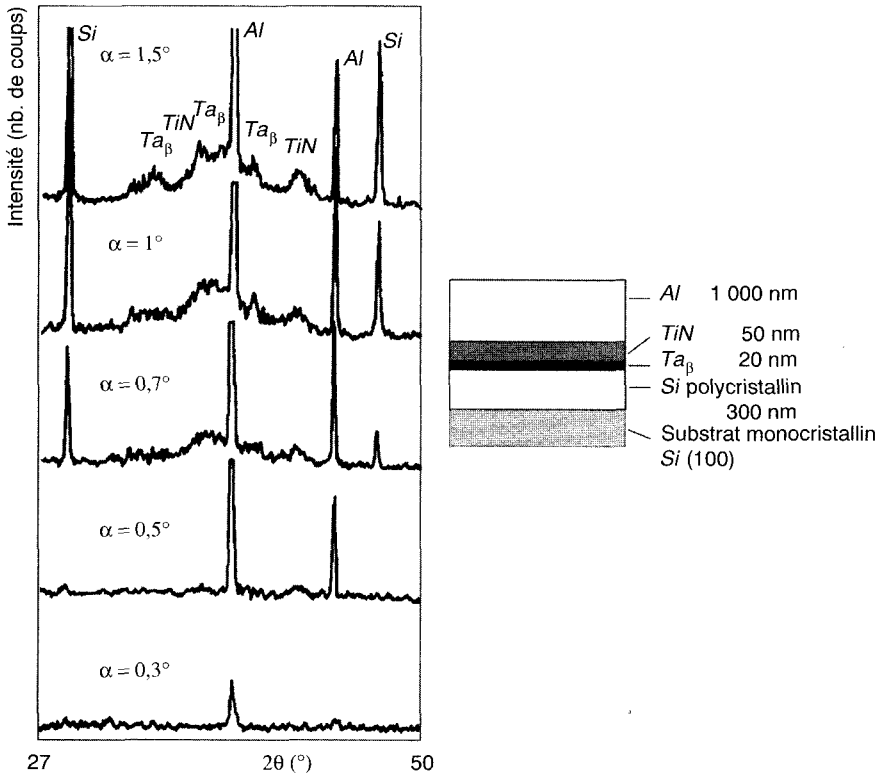


Fig. 5.45. Analyse d'un système multicouches par diffraction X rasante.

L'intérêt de la méthode apparaît encore plus sur la figure 5.46 correspondant à du fer oxydé ; en diffraction θ - 2θ on ne peut observer que le fer et sous une incidence de $0,2^\circ$ on n'a plus que l'oxyde. On a également représenté le spectre à 2° qui ne correspond plus à une incidence rasante mais qui permet, par l'allongement du parcours des rayons X, de mettre en évidence la présence d'oxydes. C'est une méthode complémentaire utile lorsque l'échantillon n'est pas assez plan.

(16) Bröll N., Diffraction en incidence rasante avec le diffractomètre D 500, *Analisis* **16** (6) (1988) 329-333.

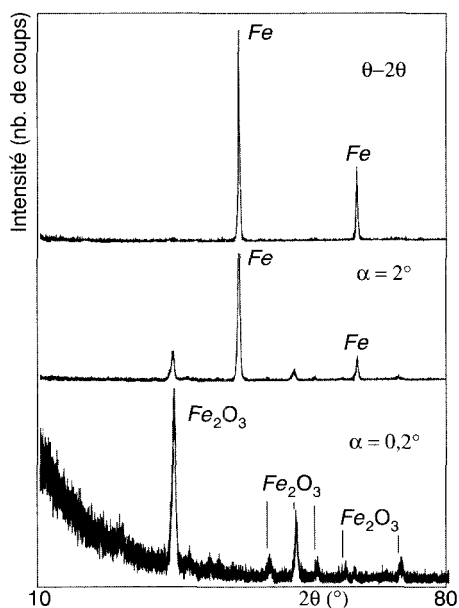


Fig. 5.46. Mise en évidence d'une couche d'oxyde sur du fer (N. Broll, ENSAIS-LMCM).

On peut également s'intéresser au rayonnement réfléchi qui permet de mesurer l'épaisseur de couches (et multicouches) d'oxydes (franges de Kiessig), d'évaluer la rugosité des interfaces ou le mécanisme de croissance latérale des oxydes (utilisation de la réflexion diffuse).

La figure 5.47 montre l'application de la réflectométrie à l'étude de la cinétique d'oxydation du fer⁽¹⁷⁾.

La figure 5.48 montre la réflexion diffuse sur un échantillon industriel de verre plat. La mesure est effectuée à l'aide d'un diffractomètre X classique (voir Figs. 5.49 et 5.50).

Les figures 5.49 et 5.50 montrent le principe du montage de réflectométrie et sa mise en œuvre.

La réflectométrie X appliquée à la réflexion spéculaire ou à la réflexion diffuse connaît des développements nouveaux et de plus en plus d'applications ; les techniques deviennent plus fines. Par exemple, par traitement du signal, on peut différencier l'ordre de succession des couches d'un système multicouche⁽¹⁸⁾.

(17) Knoll A., Smigiel E., Broll N. et Cornet A., Étude de l'oxydation du fer à haute température à l'aide de la réflectométrie de rayons X, *J. Phys. IV France* **8** (1998) Pr 5-429.

(18) Smigiel E., Knoll A., Broll N. et Cornet A., Use of a windowed Fourier transform in the study of grazing X-ray reflectometry, *J. Phys. IV France* **8** (1998) Pr 5-215.

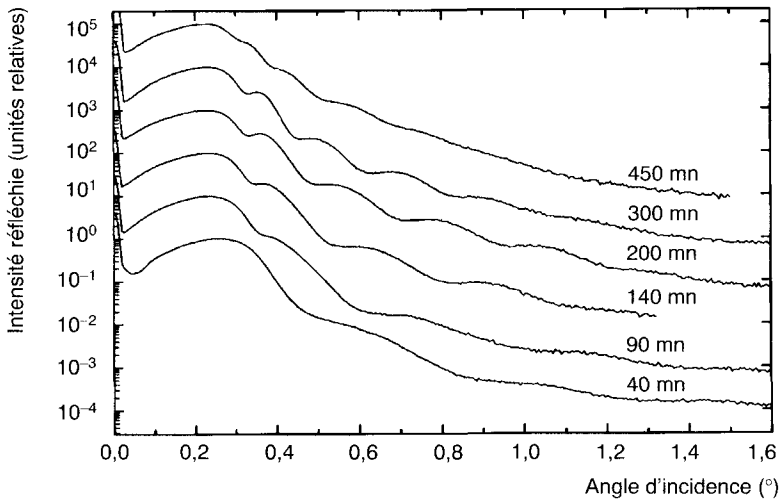


Fig. 5.47. Suivi par réflectométrie X de l'oxydation du fer en fonction du temps d'oxydation ; chaque courbe permet de calculer l'épaisseur de la couche d'oxyde pour une durée d'oxydation variant entre 40 et 450 mn. Il suffit de reporter ces épaisseurs en fonction du temps pour déterminer la loi d'oxydation dans les conditions de l'expérience.

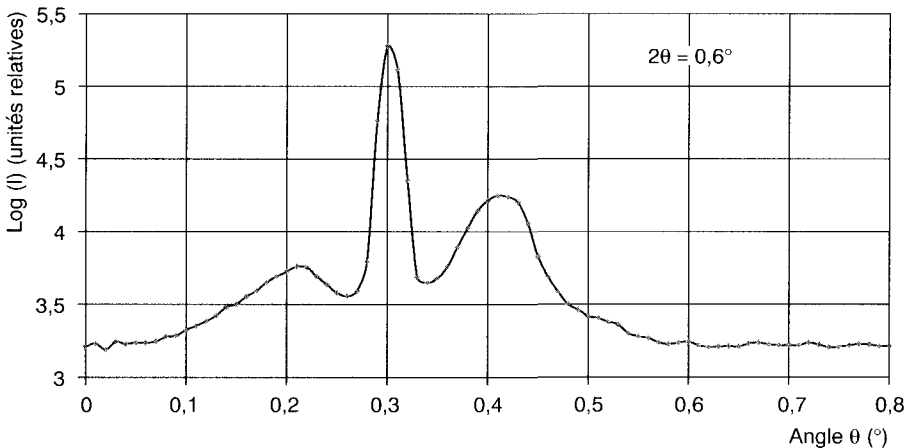


Fig. 5.48. Spectre de réflexion diffuse obtenu sur un verre traité ; on remarque le pic de réflexion spéculaire encadré par des satellites (A. Knoll, ENSAIS-LMCM).

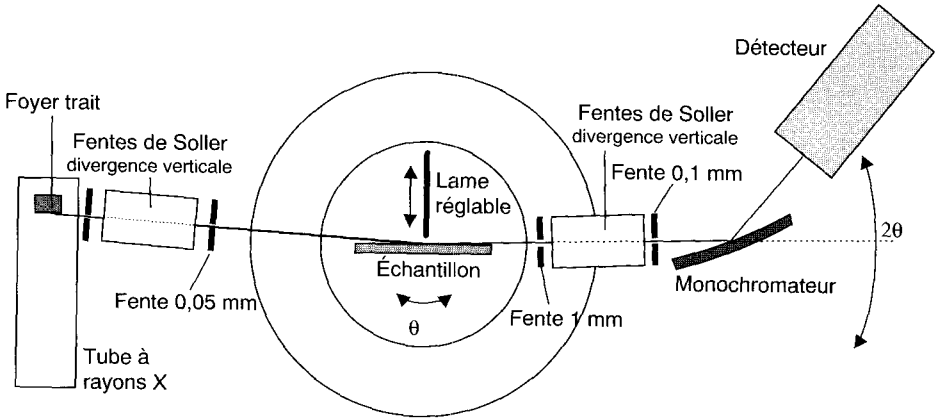


Fig. 5.49. Montage de réflectométrie X ; l'étude se faisant sur une grande plage d'intensité, on réduit le faisceau direct avec une lame réglable. Pour mesurer la réflexion spéculaire, on utilise le montage « classique » θ - 2θ ; pour la réflexion diffuse, on laisse 2θ fixe et on fait varier θ (*rocking curve*).

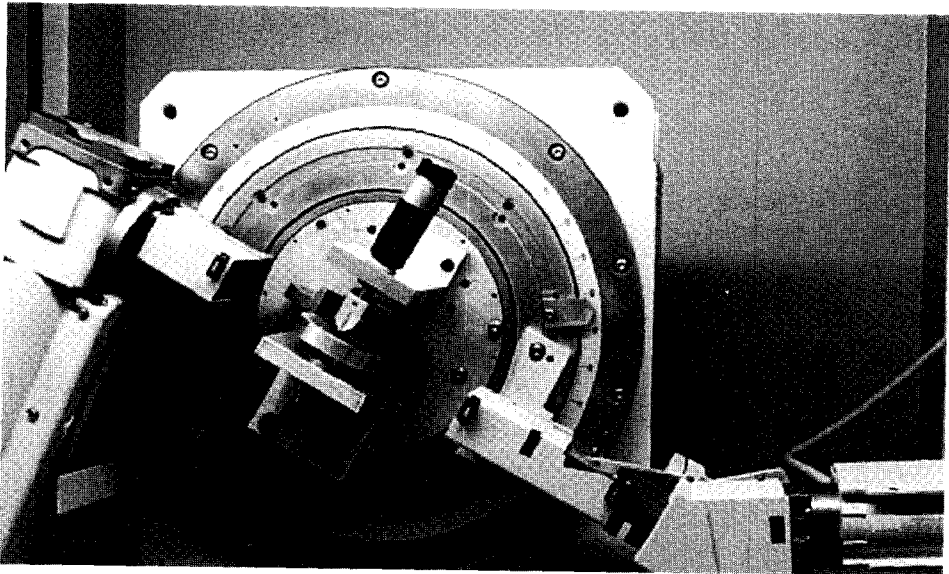


Fig. 5.50. Mise en œuvre de la réflectométrie X (ENSAIS-LMCM).

4.2. Les spectroscopies d'absorption (EXAFS – SEXAFS)

4.2.1. Principes

L'EXAFS ou sa version adaptée à l'analyse des surfaces et interfaces (SEXAFS) est une mesure de la variation du coefficient d'absorption d'un matériau. Après un seuil d'absorption d'un matériau en phase condensée, on peut observer des oscillations de ce coefficient μ , caractéristiques de la structure locale du matériau (oscillations de Kronig). On peut trouver une description exhaustive de ces spectroscopies dans l'ouvrage de Koningsberger⁽¹⁹⁾. Résumons les points fondamentaux de ce type d'expérience. On envoie un faisceau intense de rayons X (anode tournante ou rayonnement synchrotron) sur un matériau et on mesure au moyen de détecteurs appropriés les intensités incidentes et transmises des rayons X (Fig. 4.3). On constate que la partie oscillante du coefficient d'absorption s'exprime selon une fonction dépendant de l'énergie $h\nu$ correspondant à un vecteur d'onde k des photons :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \quad (5.21)$$

On montre que, dans un modèle de diffusion simple, ces oscillations peuvent être décrites par une formule où l'on introduit les interférences entre la fonction d'onde du photoélectron de l'atome « absorbeur » et celles des électrons rétrodiffusés par les i atomes voisins « diffuseurs » distants de R_i de l'absorbeur.

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i^*}{k R_i^2} A_i(k) e^{-2R_i/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin[2kR_i + \varphi_i(k)]$$

avec :

$$N_i^* = 3 \sum_{j=1}^{N_i} \cos^2 \alpha_j^i, \text{ pour } i \neq j \quad (5.22)$$

Les deux exponentielles sont des termes d'amortissement (durée de vie du photoélectron donnée par le libre parcours moyen λ et désordre dû à l'agitation thermique, σ est le facteur de Debye-Waller). Le facteur A est l'amplitude de rétrodiffusion et φ est un déphasage introduit par les atomes absorbeurs et diffuseurs. N_i est relié au nombre de voisins de l'absorbeur *via* l'angle entre la direction des liaisons chimiques et la polarisation de la lumière du faisceau incident α . Les oscillations EXAFS contiennent donc des paramètres cristallographiques (R , σ , N) et des paramètres électroniques (A , φ , λ). Avec un certain nombre d'approximations, de spectres obtenus sur des matériaux étalons et de modèles, on trouve les paramètres cristallographiques et on teste l'ordre local (les distances entre premiers voisins) même pour des matériaux amorphes. On trouvera un exemple d'application dans le chapitre 7, section 7.

(19) *X-ray absorption. Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES*, D.C. Koningsberger et R. Prins, Eds. (John Wiley and Sons, New York, 1988).

4.2.2. L'EXAFS de surface ou SEXAFS

En EXAFS, on enregistre le spectre en transmission pour obtenir les oscillations. Mais si l'on veut étudier un matériau en couche mince déposé sur un substrat, le signal en transmission ne sera pas caractéristique de la surface. Il faudra trouver une grandeur mesurable proportionnelle au coefficient d'absorption et sensible uniquement aux quelques premiers nanomètres. On a vu au chapitre 4 qu'après photoémission il y avait une désexcitation soit radiative (fluorescence), soit non radiative (émission d'électrons Auger). À une énergie de photon donnée, les intensités des transitions de désexcitation (Auger ou fluorescence) seront proportionnelles au nombre de photoélectrons et donc au coefficient d'absorption. Il s'ensuit trois façons de procéder :

- en **rendement total d'électrons** – on collecte tous les électrons émis par la cible (photoélectrons, Auger, secondaires) à l'aide de dynodes placées en face de l'échantillon : c'est le mode usuel ;
- en **rendement Auger** – on fait une discrimination en énergie avec un analyseur ; ce mode qui est plus sensible encore à la surface est limité par la faiblesse du signal ;
- en **rendement de fluorescence** d'un atome de l'adsorbat mesuré avec une diode Si(Li) travaillant en sélection d'énergie.

4.3. Ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode optique non destructive de mesure de l'épaisseur et de l'indice d'un dépôt. Elle est fondée sur l'interprétation du changement de la polarisation d'un faisceau de lumière en interaction avec la surface d'un matériau. En général, elle est pratiquée en réflexion et permet d'étudier les modifications d'une surface par rapport à un état de référence. Si on travaille en transmission, on peut analyser les propriétés optiques du milieu traversé mais on ne parle plus d'ellipsométrie. C'est le cas classique, quoique un peu désuet, de la polarimétrie où on mesure aussi des variations de l'angle de polarisation de la lumière lors de son passage dans des milieux optiquement actifs (analyse des sucres). Il existe une variante de l'ellipsométrie fondée sur l'effet Kerr magnéto-optique où MOKE (*magneto optic Kerr effect*) : la polarisation de la lumière peut être modifiée lors de la réflexion sur un matériau magnétique. Il existe trois géométries de l'effet Kerr :

- polaire, l'aimantation M (*magnetization vector*) est perpendiculaire à l'échantillon et est dans le plan d'incidence,
- longitudinale, l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et dans le plan d'incidence,
- transverse, l'aimantation est dans le plan de l'échantillon et perpendiculaire au plan d'incidence.

Dans les deux premières configurations (polaire et longitudinale), une onde électromagnétique polarisée linéairement arrivant sur l'échantillon se transforme

en une onde elliptique après réflexion sur le milieu aimanté. On verra une application de l'effet Kerr magnéto-optique au chapitre 7.

4.3.1. Polarisation

Une onde électromagnétique (lumière visible, rayonnement infra-rouge, rayons X...) est caractérisée par son amplitude, sa fréquence (en relation avec son énergie, voir Chap. 4, Sect. 1.1), sa direction de propagation et l'orientation du vecteur « champ électrique » E (*electric field*) appelé aussi vecteur de Poynting. Le comportement temporel de l'orientation de ce vecteur, observée d'un point donné situé sur l'axe de propagation, détermine l'état de polarisation qui peut être représenté par la courbe décrite par l'extrémité du vecteur E .

Le plus souvent, la lumière est polarisée elliptiquement et l'ellipse décrite par le vecteur « champ électrique » sera déterminée :

- par son plan dans l'espace (plan de polarisation), le plus souvent normal à la direction de propagation de la lumière qui se trouve dans le plan d'incidence,
- par son orientation dans ce plan, donnée par l'angle θ que fait le grand axe de l'ellipse avec une direction donnée du plan qu'on peut choisir perpendiculaire au plan d'incidence*,
- par son amplitude caractérisée par la longueur du grand axe, a ,
- par son ellipticité qui est le rapport entre les longueurs des axes de l'ellipse $e = b/a$, si b est la longueur du petit axe.

L'amplitude de la vibration elliptique sera la racine carrée de l'intensité lumineuse :

$$A = (a^2 + b^2)^{1/2} \quad (5.23)$$

La polarisation sera dite **linéaire** si l'ellipticité est nulle et **circulaire** si elle est égale à ± 1 . On obtient de la lumière polarisée linéairement en mettant un polariseur sur le trajet du faisceau incident.

4.3.2. Ellipsométrie en réflexion

Les quantités données par un ellipsomètre sont les angles ellipsométriques ψ et Δ qui sont reliés au rapport des coefficients de réflexion de Fresnel R_p et R_s pour la lumière polarisée parallèlement (p) ou perpendiculairement (s) au plan d'incidence. Cette valeur est un nombre complexe r tel que :

$$r = R_p/R_s = \operatorname{tg}\Psi \exp(i\Delta) \quad (5.24)$$

* Par convention, cette direction est dénommée s (de l'allemand « *senkrecht* »), la direction parallèle au plan de polarisation étant p .

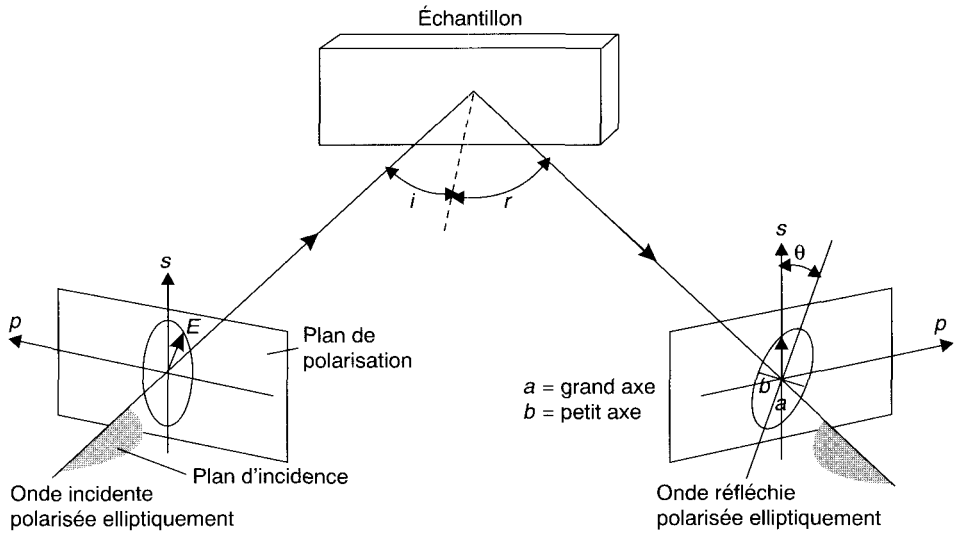


Fig. 5.51. Polarisation elliptique.

Δ est la différence de phase entre la composante de polarisation s et celle de polarisation p , et $\text{tg}\Psi$ est l'atténuation entre les ondes s et p . Le couple $\cos\Delta \text{tg}\Psi$ est caractéristique de la fonction diélectrique de la couche déposée et de son épaisseur. Ces quantités ($\cos\Delta, \text{tg}\Psi$) sont obtenues directement sur un ellipsomètre à méthode de zéro que nous allons décrire brièvement bien que de moins en moins d'appareils fonctionnent sur ce principe. Par tradition, les appareils modernes gardent souvent des mesures notées en Δ et Ψ mais de plus en plus fréquemment ils donnent directement la partie réelle et la partie imaginaire de $r = \rho e^{i\Delta}$.

Description de l'ellipsomètre à méthode de zéro

L'ellipsomètre à méthode de zéro est parmi les appareils les plus classiques. Une source intense de lumière monochromatique, par exemple un laser hélium-néon, fournit un faisceau de faible divergence et non polarisé. Ce faisceau traverse ensuite un polariseur (par exemple un prisme de Glan-Thomson) qui peut tourner autour de l'axe de propagation de la lumière déterminant un angle P avec le plan d'incidence : la lumière est alors polarisée linéairement. Suit un compensateur qui fait office de lame quart d'onde. L'angle C entre son axe rapide et le plan d'incidence est le plus souvent pris égal à $\pm 45^\circ$ pour favoriser le calcul de l'état de polarisation dans le système. La lumière qui sort du compensateur est alors polarisée elliptiquement et interagit avec la surface à étudier qui devra être la plus réfléchissante possible. Ensuite, on trouve un deuxième prisme de Glan-Thomson qui sert d'analyseur. Il peut tourner autour de l'axe de propagation de la lumière réfléchi et détermine un angle A avec le plan d'incidence. Finalement, on place le détecteur de lumière.

La figure 5.52 montre l'état de la polarisation à la sortie de chacun des éléments.

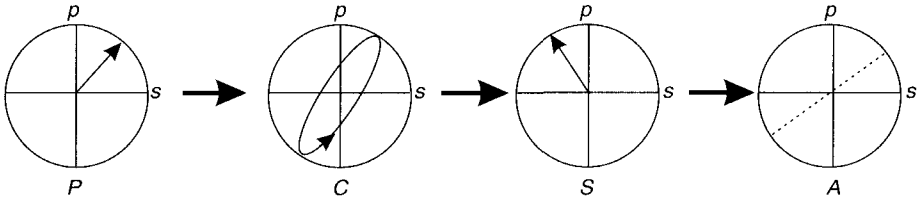


Fig. 5.52. États de polarisation à la sortie des divers éléments d'un ellipsomètre à méthode de zéro.

En réalité, tout revient à piloter le polariseur et le compensateur pour que la lumière réfléchiée par la surface soit polarisée linéairement et puisse donc être « détruite » par l'analyseur A placé en opposition de phase à 90°. On ajuste les angles P, C (C est le plus souvent gardé constant) et A de manière à minimiser l'intensité de la lumière reçue par le détecteur. On aura alors la relation :

$$\text{tg}\Psi \exp(i\Delta) = -\text{tg}A \frac{\text{tg}C - \text{tg}(P - C)}{1 + i \text{tg}C \text{tg}(P - C)} \tag{5.25}$$

ce qui permet de tracer $\cos\Delta$ et $\text{tg}\Psi$ en fonction de l'évolution de la surface dans le temps. À l'aide de ces deux valeurs on peut trouver deux inconnues. Par exemple, on peut obtenir l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption optique d'un échantillon absorbant et propre. Ou bien, si on a une couche mince transparente sur un substrat déjà bien caractérisé du point de vue optique, il sera possible de déduire l'indice de réfraction et l'épaisseur de la couche. En revanche, si cette couche est absorbante, trois paramètres inconnus (indice de réfraction, coefficient d'absorption et épaisseur) déterminent la réflectivité de l'échantillon et la modification de polarisation. Obtenir ces quantités avec une seule mesure ne sera pas possible et exigera le recours à des modélisations. On constate qu'il est impossible d'obtenir des solutions uniques pour les couches très minces, inférieures à la dizaine de nanomètres. Par ailleurs, si la couche est quelque peu complexe (modulation de composition, rugosité, méconnaissance des données optiques fondamentales pour la couche ou pour le substrat...) cette modélisation sera très hasardeuse.

4.3.3. Développements expérimentaux récents

Modulation de phase

L'inconvénient majeur de la méthode de zéro est que les détecteurs de lumière ont un mauvais rapport signal/bruit lorsque le signal est très faible. Ainsi,

au lieu de faire tourner le polariseur, on utilise maintenant un modulateur de phase photoélastique qui module la polarisation du faisceau incident à haute fréquence.

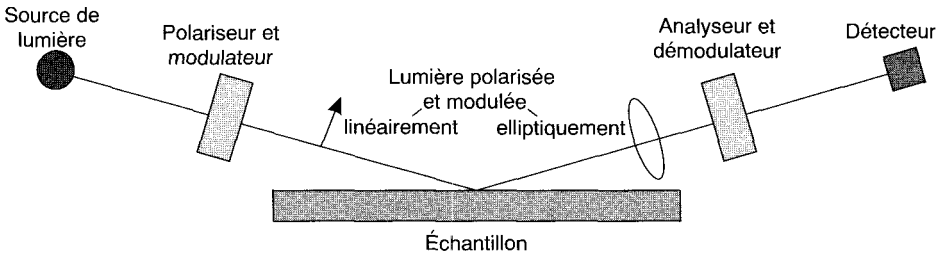


Fig. 5.53. Principe de l'ellipsomètre à modulation de phase.

On procède à une détection synchrone avec un amplificateur à détection de phase (*lock in amplifier*) qui permet d'atteindre une sensibilité de 10^{-3} degré avec une constante de temps de l'ordre de la seconde. Ceci correspond à environ $1/100^\circ$ de monocouche d'oxyde sur un substrat de silicium. Si on accepte une limite de détection moins grande, on peut évidemment gagner en résolution temporelle et accéder à des phénomènes ayant des cinétiques de l'ordre de la milliseconde.

Ellipsométrie spectroscopique

L'ellipsométrie classique en lumière monochromatique ne permet donc de mesurer que deux paramètres. En ellipsométrie spectroscopique on utilise une source de lumière blanche, en général une lampe au xénon qui permet de couvrir un spectre allant de l'ultraviolet ($0,192 \mu\text{m}$) à l'infrarouge ($2,05 \mu\text{m}$). L'échantillon est monté sur un goniomètre pour pouvoir changer l'angle d'incidence θ . Le monochromateur pour sélectionner la longueur d'onde λ de son choix se trouve derrière l'analyseur. On aura donc une mesure de $\Delta f(\theta, \lambda)$ et $\psi f(\theta, \lambda)$. Un traitement des données permet alors d'analyser des structures complexes telles que des multicouches, des interfaces rugueuses, des couches hétérogènes ou anisotropes.

Imagerie

On peut focaliser le faisceau incident sur la surface et lui faire balayer l'échantillon. Une caméra CCD convenablement asservie permet d'obtenir une image des propriétés optiques de la surface (différences d'épaisseur d'une couche mince...) avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre.

4.3.4. Domaines d'utilisation de l'ellipsométrie

L'ellipsométrie est une méthode non destructive qui peut être pratiquée *in situ*. Une de ses grandes qualités est son excellente résolution temporelle. Un autre avantage réside dans la possibilité d'étudier des couches dans de larges domaines d'épaisseur : du nanomètre à plusieurs centaines de nanomètres de façon continue. Dans les cas les plus favorables la sensibilité est de l'ordre du $1/100^{\circ}$ de monocouche.

L'inconvénient majeur réside dans les difficultés d'interprétation des trajectoires dans le plan ($\text{tg}\Psi$, $\text{cos}\Delta$). Chaque interface traversée par la lumière joue un rôle dans la modification de l'état de polarisation : il ne faudra pas en oublier dans la modélisation et il faudra bien connaître leur composition chimique puisque chaque composé a ses propres propriétés optiques, lesquelles peuvent être mal connues. Par ailleurs, pour pouvoir faire de l'ellipsométrie, il convient d'avoir une surface très réfléchissante ou transparente. Ceci induit évidemment quelques limitations pour l'ingénierie des surfaces qui s'applique souvent à des échantillons très rugueux. On a vu cependant que la rugosité pouvait être prise en compte en ellipsométrie spectroscopique. Enfin, étudier un échantillon immergé dans un milieu liquide est possible mais il faut tenir compte des deux interfaces air-liquide et liquide-solide dans la modélisation de l'état de la polarisation.

L'ellipsométrie a donc deux grands domaines d'application :

- l'étude des semi-conducteurs et l'élaboration de microstructures et de dispositifs. Les surfaces des substrats (Si, GaAs...) sont très planes, bien réfléchissantes, faciles à préparer dans des états standards de propreté. Les propriétés optiques de ces composés sont connues depuis des années. On pourra donc faire le suivi *in situ* de tous les processus intervenant lors de la croissance (dépôts métalliques, oxydations...);
- l'étude des réactions chimiques en surface avec notamment les processus de corrosion. C'est un domaine très prometteur bien que les difficultés d'interprétation soient souvent considérables en raison du manque de connaissances sur les propriétés optiques des phases et des interfaces mises en jeu.

Un autre domaine d'application est l'étude des systèmes en multicouches. La figure 5.54 montre la trajectoire dans le plan ($\text{tg}\Psi$, $\text{cos}\Delta$) obtenue en alternant des couches de tungstène et de silicium pour obtenir un miroir à rayons X mous.

Les épaisseurs des diverses couches peuvent être contrôlées très exactement en asservissant les caches mobiles des sources d'évaporation du tungstène et du silicium à la réponse ellipsométrique préalablement modélisée. On trouvera dans cet article (Réf.⁽²⁰⁾) plusieurs autres exemples de l'utilisation de l'ellipsométrie.

(20) Houdy P., Kinetic ellipsometry applied to soft X-ray multilayer growth control, *Rev. Phys. Appl.* **23** (1988) 1653-1659.

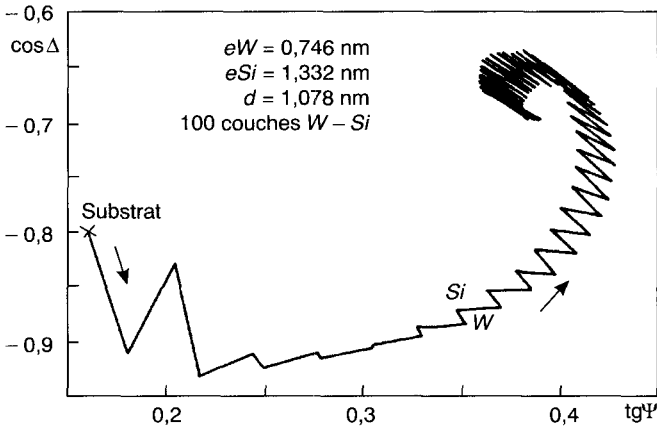


Fig. 5.54. Exemple d'application de l'ellipsométrie à l'étude d'un système multicouche W/Si (miroir à rayons X mous) ; trajectoire expérimentale dans le plan $\text{tg}\Delta\text{-cos}\Psi$ (d'après Réf.⁽²⁰⁾).

Pour une description plus complète de la méthode et, notamment, une étude détaillée des calculs en ellipsométrie, on peut se référer à l'ouvrage d'Azzam et Bashara⁽²¹⁾.

5. Caractérisation physico-chimique

5.1. Les bases de la mesure des angles de contact

Dans ce paragraphe, nous allons décrire essentiellement des mesures d'angles de contact. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre premier, l'angle de contact est une mesure macroscopique de l'énergie interfaciale entre deux phases. C'est aussi la mesure des diverses composantes (polaires et dispersives) de l'énergie de surface. Rappelons que les interactions dispersives sont les forces de London pour lesquelles il n'est pas nécessaire d'avoir de dipôle permanent – cf. tableau 4.IV. Les forces polaires représentent toutes les autres forces non dispersives (Keesom, Debye, liaisons hydrogène, couples acido-basiques au sens de Lewis...). Plusieurs mesures d'angles de contact avec des liquides judicieusement choisis sont donc nécessaires pour trouver ces deux composantes : une avec un liquide sonde strictement apolaire, deux ou trois avec des liquides polaires connus. Il va de soi qu'une telle méthode reste très empirique et qu'en

(21) Azzam R.M.A. et Bashara N.M., *Ellipsometry and polarized light* (North Holland, Amsterdam, 1977).

particulier la mesure de la composante polaire, représentant la somme de contributions très différentes, pourra dépendre considérablement du matériau étudié et des divers traitements de surface qu'il aura pu subir. On sera donc amené à choisir l'approche développée par Van Oss *et al.*⁽²²⁾ qui proposent d'assimiler les interactions polaires à des interactions accepteur-donneur d'électrons. Cette approche permet une description chimique de l'énergie de surface et de faire une « titration » de la surface en termes acido-basique. Du point de vue de l'adhésion, un liquide acide au sens de Lewis mouillera un substrat basique et inversement. Pour établir une référence sur le comportement acido-basique des liquides sondes, il est nécessaire de se fixer une convention : les composantes acide (γ^+) et basique (γ^-) de l'eau sont considérées comme étant égales.

Sachant que :

$$\gamma_{eau}^p = 2\sqrt{\gamma_{eau}^+} \sqrt{\gamma_{eau}^-} = 51 \text{ mJ.m}^{-2}$$

on aura deux composantes égales à 25,5 mJ.m⁻². Une fois cette référence posée, on peut déterminer les composantes acide-base des autres liquides sondes avec des liquides monopolaires (uniquement acides ou uniquement basiques)⁽²³⁾. En général, on utilise toujours un liquide basique.

5.2. L'analyse dynamique des angles de contact

Il existe de nombreux appareils usuels permettant de mesurer les angles de contact et il n'est pas utile d'en donner une description détaillée. Ils donnent des valeurs précises de l'angle et en faisant tourner la goutte sur une platine on peut vérifier que la goutte « posée » a bien sa forme d'équilibre. Par ailleurs, ces appareils sont souvent couplés à une caméra vidéo ce qui permet de bien prendre en compte les déformations de la goutte. Il convient de remarquer que les avantages de l'analyse par mesure d'angles de contact sont la rapidité des mesures et la possibilité d'utiliser plusieurs liquides sondes pour pallier les incertitudes dues à la multiplicité des sources d'erreur. On trouve également dans le commerce des microbalances électroniques qui permettent de faire des mesures dynamiques des angles de contact.

La mesure consiste à réaliser à vitesse constante l'immersion puis l'émersion d'un solide dans un liquide sonde dont les caractéristiques tensiométriques sont connues. La figure 5.55 montre le schéma du tensiomètre (principe dérivé du tensiomètre Dognon-Abribat).

(22) Van Oss C.J., Good R.J. et Chaudhury M.K., The role of Van der Waals forces and Hydrogen Bonds in « Hydrophobic interactions » between biopolymers and low energy surfaces, *J. Colloid Interface Sc.* **111** (1986) 378-390.

(23) Darque-Ceretti E., L'Adhésion : les concepts et les causes, *Rev. Métall., Cah. Int. Tech.* (1997) 617-633.

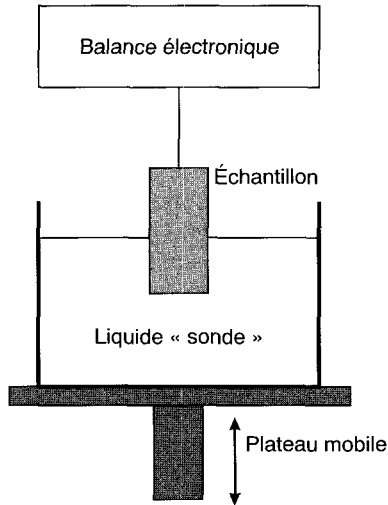


Fig. 5.55. Schéma de principe d'un tensiomètre dynamique (document Cahn).

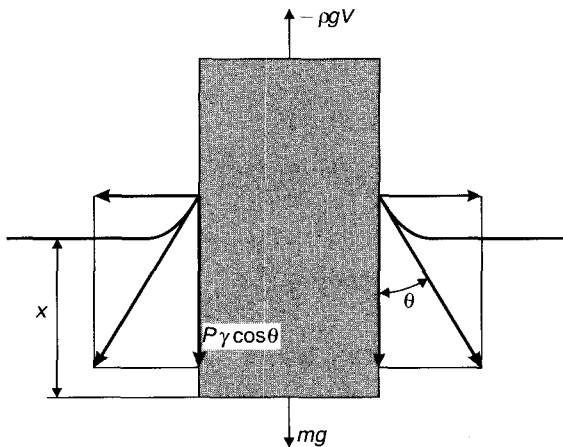


Fig. 5.56. Équilibre des forces en tensiométrie dynamique.

La mesure de l'angle de contact, indirecte, se déduit de la résultante F des forces appliquées sur le système schématisé sur la figure 5.56.

On a :

$$F = mg + p\gamma_w \cos \theta - F_A \tag{5.26}$$

avec F la force mesurée, m la masse de l'échantillon, g l'accélération de la pesanteur, S la section de la plaque échantillon et p son périmètre, γ_{lv} la tension de surface du liquide sonde de densité ρ , θ l'angle de contact et F_A la poussée d'Archimède du liquide sur le solide ($F_A = \rho g V = \rho g S x$).

Le déplacement du récipient où est immergé l'échantillon se fait au moyen d'un moteur pas à pas.

La figure 5.57 montre l'exemple d'une courbe obtenue avec ce tensiomètre. Si l'échantillon est homogène, l'angle de contact est constant durant la mesure et la variation de la force est linéaire tant durant l'immersion que pendant l'émersion. On mesure la force au point d'immersion zéro (ZDOI). Elle vaut alors $p \gamma_{lv} \cos \theta$.

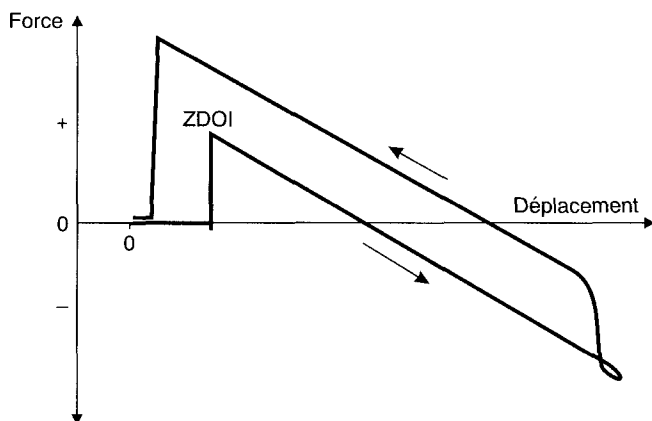


Fig. 5.57. Exemple de cycle de montée-descente en tensiométrie dynamique.

6. Caractérisation chimique

6.1. Spectroscopie des électrons Auger

La spectroscopie des électrons Auger* dont l'abréviation commune est **AES** (*Auger electron spectroscopy*) peut être considérée comme l'archétype des techniques d'analyse des surfaces. C'est, avec l'ESCA, une des plus utilisées dans les laboratoires de recherche fondamentale et appliquée. Elle fournit une analyse chimique de la surface d'un matériau sur une épaisseur allant de 1 à 2,5 nm. Son succès repose sur sa facilité de mise en œuvre et sur l'adéquation existant entre ses possibilités et les renseignements couramment demandés pour une analyse de surface.

* Du nom de P. Auger (1899-1993), physicien français, découvreur du phénomène en 1923.

6.1.1. Principe

L'AES repose sur une analyse en énergie des électrons émis par une cible sous l'impact d'une sonde électronique de faible à moyenne énergie (100 eV à 10 keV). La figure 5.58 montre la distribution en énergie des électrons émis et rétrodiffusés par un monocristal de silicium. Pour pouvoir mettre en évidence les pics de faible intensité, superposés à un fond continu d'électrons secondaires ou inélastiquement diffusés, cette courbe se présente sous la forme de la dérivée de $N(E)$.

Cette courbe se répartit en plusieurs régions avec :

1. des **électrons élastiques**, diffusés sans perte d'énergie (*scattered*), qui permettent l'analyse de l'ordre structural par la diffraction des électrons (LEED ou RHEED) ;
2. des **électrons incidents** ou **primaires** ayant subi des pertes d'énergie quantifiées (excitations collectives dites de **plasmons**, pertes par ionisation) qui permettent de renseigner sur la **structure électronique** à travers une spectroscopie appelée EELS ;
3. des **électrons secondaires** qui proviennent de diverses interactions entre la matière et le faisceau incident. Très nombreux, ils sont utilisés dans les systèmes de mesure où il faut amplifier un signal d'électrons (channeltrons...) ;
4. des **électrons Auger** dont la position en énergie est indépendante de l'énergie du faisceau primaire et qui correspondent à un processus de désexcitation non radiative des atomes ionisés sous le bombardement électronique (voir Chap. 4, Sect. 1.3 et Fig. 4.21).

Ce processus de désexcitation, appelé **émission** ou **effet Auger**, met en jeu trois niveaux d'énergie de l'atome, soit pris isolément, soit inclus dans une molécule. Le faisceau primaire induit une **ionisation** d'un niveau de cœur W en éjectant un électron lié à ce niveau interne. L'énergie disponible permet à un électron d'un niveau plus externe, donc moins énergétique, de venir combler la lacune créée en W .

La désexcitation de l'atome ionisé maintenant en couche X peut alors se réaliser soit par un processus **radiatif** (émission d'un rayonnement X de fluorescence utilisé par exemple en EPMA), soit par l'émission d'un électron éjecté dans le continuum, dit **électron Auger**. La somme des rendements ω_F et ω_A de ces deux processus, radiatif et non radiatif, est égal à 1 mais, **à même niveau ionisé de départ W** , le rendement Auger est dominant pour les atomes de numéro atomique plus faible (voir Fig. 4.12).

Si l'électron Auger est émis à partir d'un niveau Y , son énergie cinétique s'écrira, en première approximation :

$$E_A = E_W - E_X - E_Y \quad (5.27)$$

Cette énergie*, indépendante de l'énergie des électrons primaires, mettant en jeu trois niveaux de l'atome excité, est caractéristique d'un atome donné. L'analyse

* Sa valeur est beaucoup plus complexe à calculer puisque l'état final est doublement ionisé (introduction de multiplets liés au couplage des lacunes électroniques).

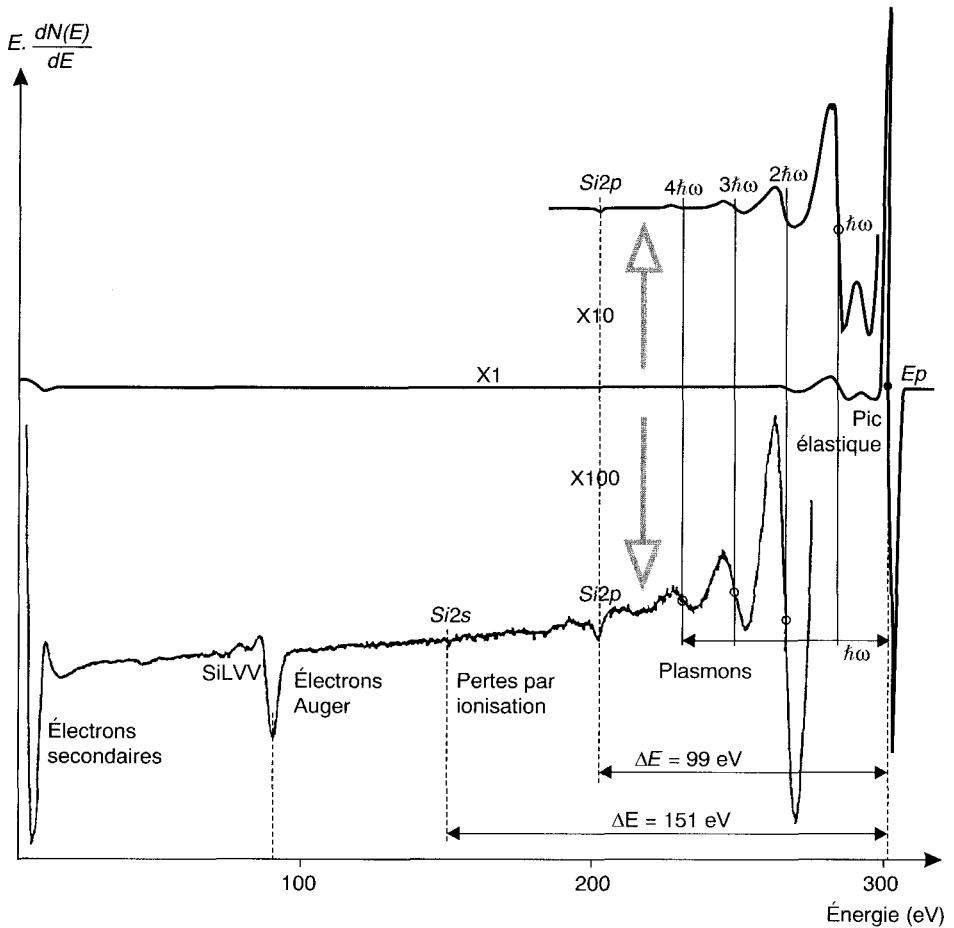


Fig. 5.58. Distribution en énergie des électrons renvoyés par du silicium ; $E_p = 301,6 \text{ eV}$.

de l'ensemble des raies d'un spectre Auger permettra donc une analyse élémentaire de la surface du matériau considéré. Traditionnellement, on dénomme une transition Auger par trois lettres, symboles spectroscopiques des niveaux atomiques mis en jeu (niveaux *K*, *L*, *M*, bandes de valence et de conduction notées respectivement *V* et *C*).

La formule (5.24) montre par ailleurs que tout déplacement en énergie $\pm \Delta E$ des niveaux d'un atome impliqué dans une liaison chimique (qui suppose des transferts d'électrons d'un atome vers un autre), se traduira par une modification de l'énergie des transitions Auger. On aura un **déplacement chimique** (*chemical shift*). Dans le cas où la transition Auger met en jeu des électrons de

valence, les changements dans l'environnement chimique d'un atome s'accompagneront d'un déplacement en énergie et/ou d'une modification de la forme du pic Auger correspondant, conférant à la méthode une grande sensibilité aux effets chimiques.

Enfin, comme les faisceaux d'électrons peuvent être focalisés facilement, on pourra réaliser une analyse ponctuelle avec une résolution spatiale latérale de l'ordre de 20 nm et faire une cartographie des éléments présents à la surface avec en plus, quelquefois, leur différence d'état d'oxydation. Les appareils ayant cette fonction d'imagerie sont basés sur une colonne de microscopie à balayage travaillant sous ultravide. On a alors un **microscope Auger à balayage** (SAM : *scanning Auger microscope*).

Comme le bilan électronique du processus d'interaction entre électrons et matière n'est pas égal à 1, l'étude des isolants pourra être délicate car il apparaît une charge à la surface qui modifie l'énergie des électrons Auger sortant du matériau analysé. Dans la région où le rendement d'émission secondaire η est peu supérieur à 1, on montre que la charge superficielle se stabilise à quelques volts et n'empêche pas l'analyse.

6.1.2. Appareillage

La spectroscopie Auger doit être mise en œuvre dans une enceinte sous ultravide. La cible à analyser est bombardée sous incidence normale si le canon à électrons qui sert de sonde est coaxial avec l'analyseur, sinon sous une incidence plus ou moins rasante. Les analyseurs commerciaux permettant l'analyse en énergie des électrons rétrodiffusés sont de plusieurs types :

1. à potentiel retardateur ou **RFA** (*retarding field analyzer*),
2. à miroir cylindrique ou **CMA** (*cylindrical mirror analyzer*),
3. **hémisphérique**,
4. **combiné RFA - CMA**.

Rentrer dans le détail des performances et des limites de chacun de ces analyseurs va au-delà des objectifs de cet ouvrage. En général, la configuration est imposée par le constructeur de l'appareillage de spectroscopie Auger. En résumé, on peut dire que le RFA, base des optiques de diffraction d'électrons lents (LEED), n'est plus guère utilisé que comme analyseur d'appoint dans des enceintes dédiées à la caractérisation structurale de surfaces où des informations sur la composition chimique de la surface restent de première nécessité. Le CMA est un des analyseurs les plus couramment construits et les plus performants pour l'analyse Auger tandis que les autres types d'appareils sont souvent développés en combinaison avec d'autres méthodes analytiques.

Les spectres sont usuellement enregistrés dans le mode « dérivé » (*analogique*) où on obtient la dérivée de la courbe de distribution en énergie $dN(E)/dE$ [ou $EdN(E)/dE$ pour les CMA]. Cette courbe facilite l'identification des pics Auger et

de leur structure fine. Cependant, dans les systèmes les plus récents, on utilise un simple comptage des électrons. Il donne des résultats plus faciles à interpréter du point de vue de l'analyse quantitative.

6.1.3. L'AES, méthode d'analyse pour les surfaces

Comme il a été dit dans le chapitre 4, le concept d'analyse des surfaces au moyen de sondes électroniques repose sur la notion de **libre parcours moyen inélastique** des électrons (*inelastic mean free path : IMFP*) dans un solide. On définit ce libre parcours moyen comme la distance λ parcourue sans perte d'énergie par un nombre d'électrons N/e , avec N , le nombre d'électrons incidents et e la base des logarithmes népériens égale à 2,718. La figure 5.59 montre que λ suit une loi quasi universelle avec un minimum aux environs de 0,4 nm.

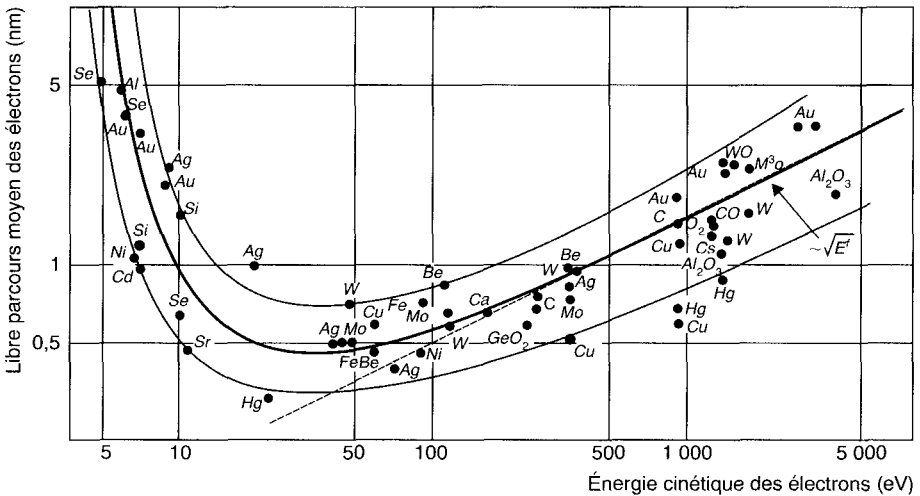


Fig. 5.59. Libre parcours moyen des électrons en fonction de leur énergie.

Les énergies primaires utilisées en analyse Auger sont toujours inférieures à quelques keV pour favoriser le rendement Auger ϖ_A par rapport au rendement de fluorescence ϖ_p , les transitions Auger émises auront ainsi une énergie maximale de 1-3 keV, l'énergie minimale étant de quelques dizaines d'eV. L'atténuation de l'intensité I du signal Auger obéit classiquement à une loi de type Lambert-Beer.

$$I/I_0 = \exp\left(-\frac{d}{\lambda}\right) \quad (5.28)$$

où d est la distance parcourue par les électrons Auger. Un calcul simple montre que les 2/3 du signal proviennent des atomes de la surface, 99 % d'une épaisseur

de l'ordre de 3λ . On voit donc qu'un pic Auger de 50 eV sera caractéristique du premier nanomètre en surface d'un matériau tandis qu'un électron de 1 keV pourra provenir des trois premiers nanomètres.

La spectroscopie Auger est donc sensible à l'extrême surface. Quelques conséquences pratiques doivent être tirées de ces données fondamentales :

1. un échantillon vierge de tout traitement possède une couche superficielle de contamination (oxyde natif, dépôt de substances organiques provenant de notre environnement ou des manipulations) dont l'épaisseur est généralement supérieure à la profondeur analysée par spectrométrie Auger. En ingénierie des surfaces, l'analyse de cette région peut être très importante. Si on veut en plus accéder par AES aux caractéristiques intrinsèques d'un matériau, il faudra pratiquer un nettoyage de sa surface par bombardement ionique, ou créer par fracture ou par clivage une surface fraîche, spécifique du matériau.
2. une surface caractéristique du matériau étant ainsi obtenue, on se rappelle qu'il ne sera possible de la conserver sans altération pour la durée usuelle d'une étude (quelques minutes à quelques heures), que si l'expérience est entièrement réalisée sous ultravide ($p < 10^{-10}$ mbar).

Il existe différentes possibilités pour jouer sur la profondeur analysée en AES. La première revient, pour un élément donné, à considérer deux transitions d'énergies suffisamment différentes pour que les λ mis en jeu et, par voie de conséquence, les profondeurs analysées soient différentes. Ainsi dans le cas du silicium, on peut choisir de travailler avec les pics Auger caractéristiques des transitions KLL ($E_{cin} = 1\ 600$ eV) ou LVV ($E_{cin} = 90$ eV) qui intègrent des informations respectivement sur 4 et 1,5 nm.

Une autre méthode consiste à pratiquer une analyse angulaire, c'est-à-dire à attaquer avec le faisceau sonde ou à recueillir les électrons émis sous une incidence plus ou moins rasante par rapport à la surface de l'échantillon.

Il est enfin possible de faire appel à des techniques de profilage en profondeur (*depth profiling*) qui se fondent sur une abrasion ionique qui décape graduellement la surface. Les vitesses de décapage étant de quelques nanomètres par minute, on comprend que ce profilage est très lent et qu'il ne peut être utilisé que dans des cas spécifiques d'analyse. On utilisera plutôt d'autres techniques telles que la spectrométrie de masse d'ions secondaires (SIMS), la spectroscopie de décharge lumineuse (SDL) ou la diffusion Rutherford (RBS) pour procéder à l'étude de tels profils.

6.1.4. Les informations quantitatives en AES

En première approximation, l'intensité d'un pic Auger spécifique d'un élément situé dans un environnement chimique donné est une fonction du nombre d'atomes de cet élément se trouvant dans le volume analysé, pourvu que les conditions expérimentales (énergie incidente, intensité incidente, angle d'incidence...) soient fixées.

Il est possible de remonter des intensités mesurées [dans les modes $N(E)$ ou $EdN(E)/dE$] aux concentrations grâce à des standards de référence obtenus expérimentalement ou grâce au recours à des tables⁽²⁴⁾.

L'exploitation la plus usuelle des résultats de l'AES est de type semi-quantitatif : la procédure revient à étudier les variations d'intensité relative d'un pic par rapport à une situation de référence donnée. On peut ainsi analyser :

- les mécanismes de ségrégation d'impuretés en surface d'un métal ou d'un alliage en fonction de divers traitements de recuits,
- tout processus d'adsorption de gaz en surface d'un solide,
- la croissance contrôlée d'un élément sur un substrat.

Dans chacune de ces situations, l'analyse des variations d'intensité des pics Auger rend compte des processus physico-chimiques mis en jeu. Ainsi, pour la croissance d'un métal sur un solide, on peut mettre en évidence, à partir des profils d'intensité, soit la formation d'un dépôt homogène, soit la croissance d'îlots, soit l'établissement d'un processus d'interdiffusion à l'interface. Cette analyse se fonde sur des modèles de simulation numérique à partir des données dites AS- t (*Auger signal versus time*) qui sont la mesure de l'intensité d'une ou plusieurs transitions Auger en fonction du temps ou du recouvrement⁽²⁵⁾.

L'exemple de la figure 5.60 montre la croissance de couches de platine sur du cobalt, un matériau artificiel ayant des propriétés d'anisotropie magnétique perpendiculaire. On voit que le mode de croissance est du type Frank-Van der Merwe ou couche par couche (Chap. 1, Fig. 1.15).

6.1.5. L'exploitation qualitative des spectres Auger

L'analyse d'une surface donnée par AES ne pose pas de problèmes spécifiques, la position du pic étant en règle générale caractéristique d'une transition Auger d'un élément donné. Il n'y a pas ou peu de recouvrements entre les pics caractéristiques d'un atome. Par ailleurs, la méthode est sensible à l'environnement chimique des atomes analysés, même si l'ESCA est probablement plus efficace dans ce domaine. Une analyse chimique précise de la surface d'un matériau impose en général de faire appel à des travaux antérieurs relatifs à différents états de liaison du même élément, ou de mettre en œuvre l'analyse d'échantillons de référence dans lesquels l'état chimique de l'élément est bien identifié.

Comme on l'a vu plus haut, l'énergie cinétique d'un électron Auger met en jeu trois niveaux d'énergie de l'atome. Si les niveaux W , X , Y sont des niveaux de cœur, le déplacement chimique correspondra à un déplacement en énergie de l'ordre de grandeur du déplacement de chacun des niveaux (tel qu'il pourrait être

(24) Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F. et Muilenberg G.E., *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corp. (Eden Prairie, Minnesota, USA).

(25) Argile C. et Rhead G.E., Adsorbed layer and thin film growth modes monitored by Auger electron spectroscopy, *Surf. Sci. Rep.* **10** (1989) 277-356.

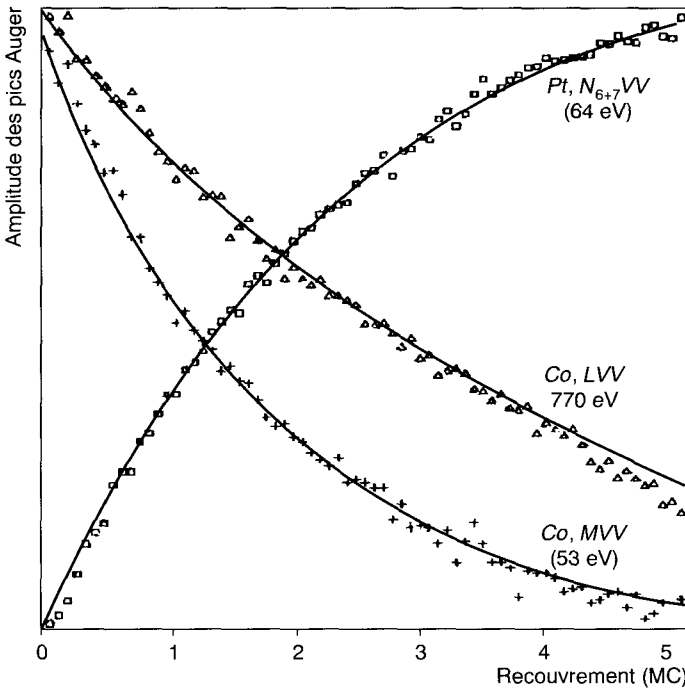


Fig. 5.60. Évolution des intensités des pics Auger du platine et du cobalt lors de la croissance de platine sur la face (100) du cobalt (MC = monocouche).

mesuré en ESCA). Les déplacements mesurés expérimentalement peuvent être souvent plus importants en raison des processus de relaxation inter- et extra-atomiques qui interviennent lors du processus d'émission Auger.

En revanche, si la transition Auger met en jeu des électrons de valence, les déplacements des pics correspondants seront beaucoup plus marqués, traduisant les changements de distribution d'états électroniques dans la bande de valence qui interviennent lorsque l'environnement chimique est modifié. Ainsi, on mesure une différence d'énergie de 13 eV pour la transition LVV du silicium entre le silicium élémentaire et son oxyde SiO₂ (silice). Ce déplacement des raies Auger de type XVV peut s'accompagner aussi d'une modification importante de leur forme spectrale, permettant à l'analyse Auger de fournir une « empreinte digitale » très précise des états de liaison chimique superficielle, avec une très bonne résolution en profondeur. La figure 5.61 illustre ceci pour l'oxydation du silicium.

À titre de comparaison, le déplacement chimique observé en ESCA entre Si et SiO₂ n'est, pour la raie Si2p que de 4 eV et intègre une profondeur d'analyse de 5 nm environ contre 1.5 nm pour l'AES. Notons enfin que la modification de

la forme du pic Auger est également spectaculaire dans le cas de la transition KVV du carbone et permet de distinguer graphite, diamant, carbone amorphe et carbure sans ambiguïté. On le verra dans le chapitre 7, section 4.

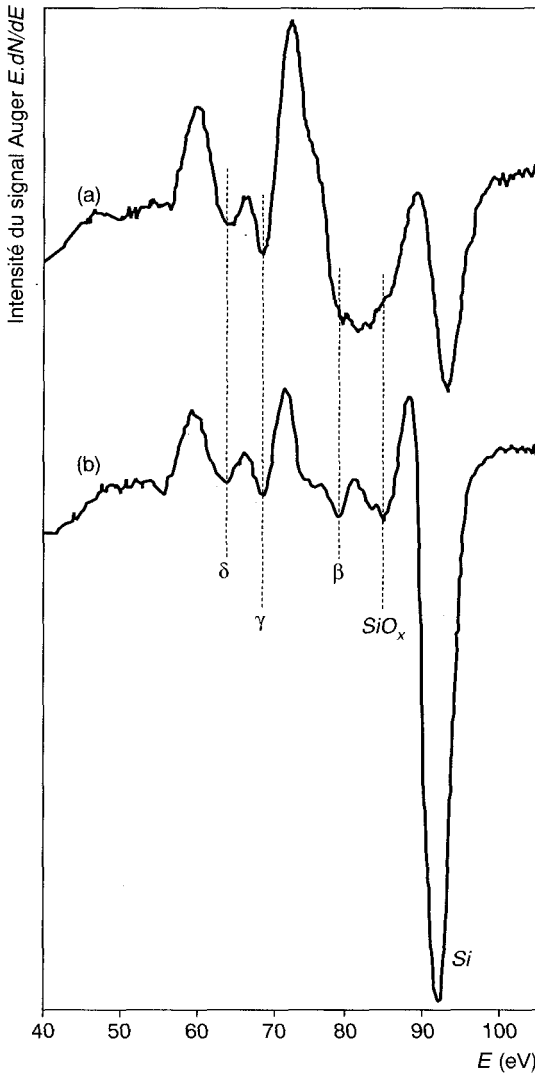


Fig. 5.61. Spectre Auger L_{VV} du silicium oxydé : (a) surface désordonnée, (b) surface ordonnée.

6.1.6. Champs d'applications

- Métallurgie, ségrégation dans les métaux et alliages
- Interactions gaz-surfaces, corrosion, catalyse
- Interfaces solide-solide, processus de croissance
- Semi-conducteurs, interfaces métal-semi-conducteur
- Couches minces métalliques, multicouches.

6.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X

La spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (**XPS** pour *X-ray photoelectron spectroscopy*) est souvent appelée **ESCA** (*electron spectroscopy for chemical analysis*), notamment par les chimistes et les industriels. Cet acronyme, forgé par l'inventeur de la méthode*, est cependant peu informatif et très ambigu. Beaucoup d'autres spectroscopies d'électrons comme, par exemple, la spectroscopie Auger, décrite plus haut, renseignent sur la chimie des échantillons. Il est cependant vrai que le point fort de l'XPS est l'analyse des liaisons chimiques en surface.

6.2.1. Principe

L'ESCA/XPS est une méthode d'analyse des surfaces qui se fonde sur l'ionisation de niveaux de cœur et l'émission d'un photoélectron. Elle décrit des états finals mono-ionisés. Le calcul de l'énergie du photoélectron est plus simple que dans le cas de l'émission Auger, où l'état final est doublement ionisé.

Un faisceau de rayons X, en général un rayonnement $K\alpha$ d'énergie inférieure à 3 keV, monochromatisé ou non, frappe l'échantillon à analyser. Des électrons appartenant à des niveaux de cœur ou à des orbitales de valence sont éjectés avec une énergie cinétique, E_c , égale à la différence entre l'énergie incidente ($h\nu$) et leur énergie de liaison, E_l , dans l'atome où ils se trouvaient comme on le voit sur le diagramme d'énergie de la figure 5.62 où W représente le travail de sortie.

La terminologie utilisée pour indexer ces pics se fonde sur la dénomination de l'état quantique du niveau ionisé (notation $1s_{1/2}$, $2s_{1/2}$, $2p_{1/2}$, $2p_{3/2}$, $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$, $4f_{5/2}$, $4f_{7/2}$...).

L'énergie est en général comprise entre 200 et 1 500 eV. Elle correspond à des profondeurs d'échappement allant de 2 à 10 nm (Fig. 5.58).

* K. Siegbahn, physicien suédois, prix Nobel de physique en 1981.

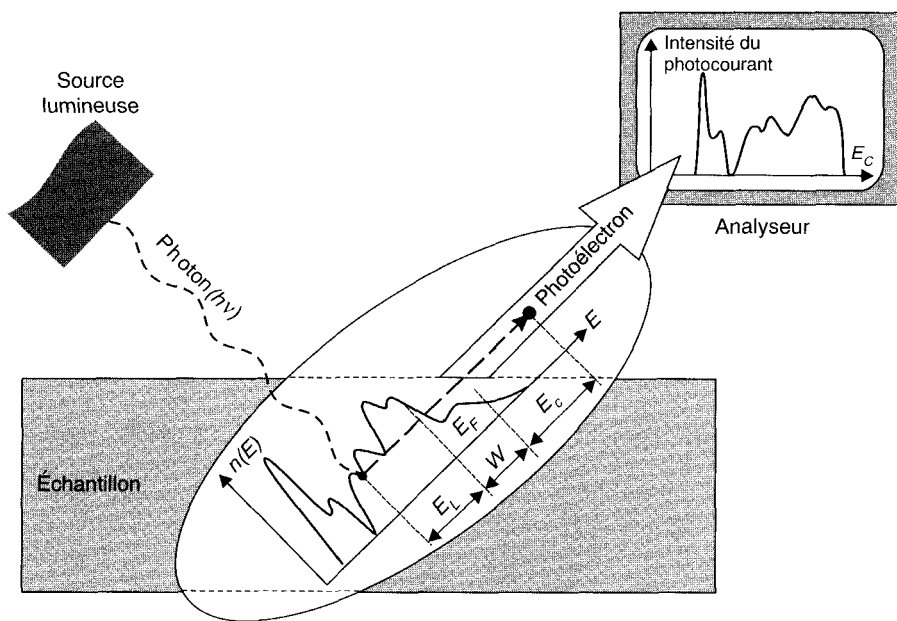


Fig. 5.62. Principe de la spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X (XPS ou ESCA) ; E_L = énergie de liaison, E_C = énergie cinétique et W = travail de sortie.

L'énergie de liaison est une énergie potentielle qui dépend des interactions électron-noyau. Si, dans un composé chimique, il y a transfert de charge électronique entre deux atomes liés entre eux, il y aura modification de l'énergie de liaison puisque les électrons ne subiront plus le même potentiel. Il en résulte un déplacement chimique caractéristique de la liaison.

Cette notion de déplacement chimique met en jeu des phénomènes de relaxation électronique qui nécessitent d'aller bien plus loin que de simples modèles de potentiel et d'interaction coulombienne pour pouvoir les décrire. Le déplacement chimique ne sera pas toujours modélisable ni prédictible. Il faudra donc avoir recours soit à des standards, soit à des tables pour les interpréter⁽²⁶⁾. Ces tables sont très sûres et d'un emploi aisé pour quiconque a des connaissances minimales en chimie.

(26) Davis L.E., MacDonald N.C. et al., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Perkin Elmer Corp. (Eden Prairie, Minnesota, USA) et pour les matériaux organiques : Beamson G. et Briggs D., *High resolution XPS of organic polymers, the Scienta ESCA 3000 Database* (Wiley, Chichester, 1992).

6.2.2. Possibilités analytiques

Analyse qualitative

Tous les éléments sauf l'hydrogène donnent des raies caractéristiques. Les échantillons peuvent être des solides massifs ou des poudres pastillées sur de l'indium. Quelques expériences ont été faites sur les liquides, notamment dans le laboratoire du pionnier de la méthode. Ce domaine riche de très grandes potentialités est encore trop peu défriché en raison des problèmes technologiques qu'il suppose. Le rayonnement X n'affecte que très peu la surface, le travail sur les isolants demande cependant des précautions comme en spectroscopie Auger car il apparaît une charge superficielle due aux propriétés de l'émission secondaire. Cette charge peut devenir beaucoup plus grande si on utilise un rayonnement monochromatisé. Dans tous les cas, on peut utiliser un canon à électrons auxiliaire délivrant des électrons de 10 à 100 eV qui servent à compenser la charge superficielle (*flood gun*).

La méthode XPS est très utilisée et très fructueuse pour l'étude des liaisons chimiques. Les déplacements chimiques sont de l'ordre de quelques eV à quelques dizaines d'eV. Dans la plupart des cas, ils sont proportionnels au transfert de charge électronique. On a donc une identification simple et rapide des liaisons chimiques spécialement pour certains éléments légers (carbone, soufre...). Au chapitre 7, nous montrons comment on peut modifier la surface d'un polymère industriel (Nylon 6) par traitement dans un plasma d'oxygène, afin d'obtenir des propriétés fonctionnelles, et mettre en évidence, par XPS, les modifications des liaisons en surface.

Dans certains cas, le processus de relaxation est un peu plus complexe et il importe de travailler sur un diagramme reliant les énergies d'un pic de photoémission et d'un pic Auger (**paramètre Auger**). C'est le cas pour les éléments suivants : F, Na, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Te. Certains satellites (*shake-up, shake-off*) donnent des renseignements qualitatifs très sensibles à l'oxydation. C'est le cas du nickel et du cuivre.

La résolution en profondeur varie de 2 à 5 nm selon l'énergie des pics de photoémission observables. Grâce à l'utilisation du bombardement ionique, il est possible de tracer des profils d'analyse chimique jusqu'à environ 1 μm de profondeur. Il convient cependant de se méfier de ces profils dans le cas des oxydes car l'interaction avec les ions introduit souvent des modifications des états d'oxydation. On peut aussi jouer sur l'angle d'émergence des photoélectrons pour obtenir des informations sur la distribution des divers atomes en profondeur. La plupart des configurations commerciales ne se prêtent guère à ce type d'étude.

La résolution latérale en surface est un point faible de l'XPS par rapport à la spectroscopie Auger. Dans les appareils conventionnels, les dimensions du faisceau-sonde sur la cible sont au mieux d'environ $3 \times 3 \text{ mm}^2$. Dans certains appareils modernes, l'aire du faisceau peut être de l'ordre de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$. Cette diminution de l'aire sondée se fait évidemment au détriment de la sensibilité.

Le recouvrement des pics est peu fréquent et un élément est souvent caractérisé par plusieurs pics. Il y aura donc très peu d'ambiguïté sur l'attribution des divers niveaux de photoémission. On pourra analyser en même temps une

dizaine d'éléments chimiques, qui peuvent être présents sous deux ou trois états de liaison chimique différents. La figure 5.63 illustre cette propriété dans un cas typique de croissance en électrochimie.

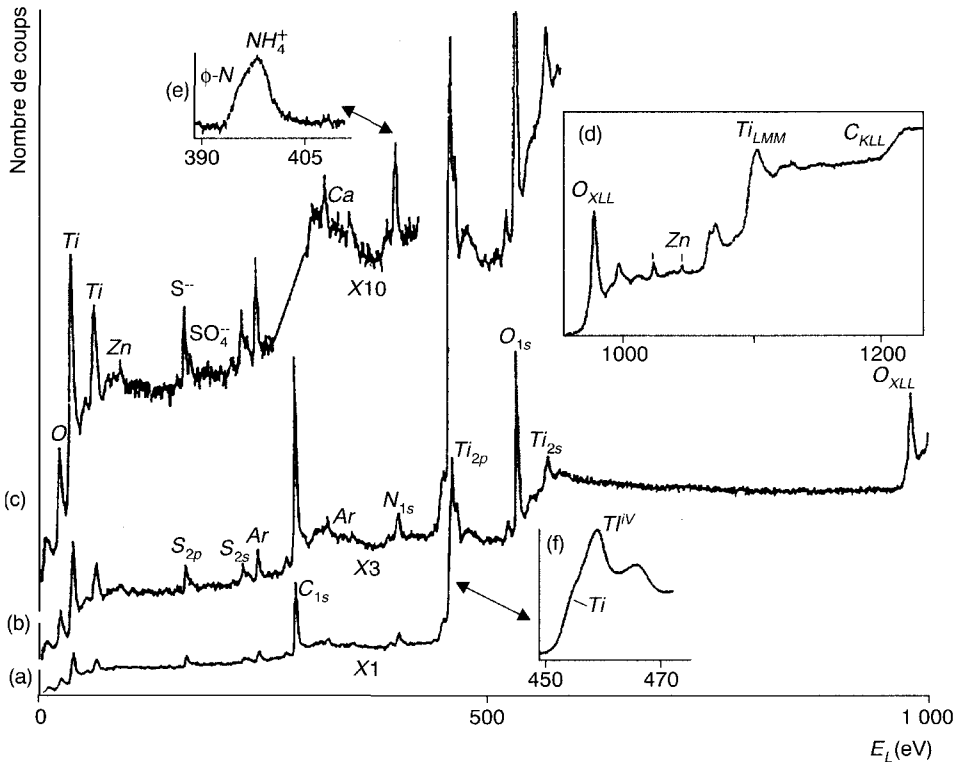


Fig. 5.63. Spectres XPS de titane passivé en milieu sulfurique : (a) x 1, (b) x 3, (c) x 10 le soufre est sous deux états d'oxydation, (d) de 900 à 1 250 eV, (e) N 1s avec deux états d'oxydation : NH_4^+ = ammonium et $\phi\text{-N}$ = phenyl-amino, (f) Ti 2p avec deux états d'oxydation.

Analyse quantitative et sensibilité

Rappelons que le domaine d'analyse couvre tous les numéros atomiques hormis l'hydrogène. On peut détecter la présence d'un atome pour cent ou pour mille de la surface du substrat. Les atomes lourds offrent la meilleure sensibilité, cependant c'est une des rares méthodes avec l'AES qui renseignent sur les atomes légers (C, N, O...) avec une bonne précision. Ces sensibilités correspondent à 10^{12} à 10^{13} at.cm⁻². Si l'élément dosé est réparti également dans tout le volume analysé, cela représente environ 0,1 %. Si l'élément est ségrégué ou déposé en surface, cela peut correspondre à quelques ppm en volume surtout si on peut faire l'analyse en incidence rasante.

Du point de vue quantitatif, on peut avoir une précision meilleure que 10 % sur les concentrations des atomes présents au voisinage de la surface en utilisant des tables qui donnent des coefficients de sensibilité pour les diverses raies de photoémission. Cette précision peut être améliorée s'il y a peu d'atomes différents à analyser et si on peut utiliser des étalons. Beaucoup d'appareils sont dotés d'un logiciel calculant les concentrations superficielles. Ils n'offrent pas toujours des garanties suffisantes pour les matériaux « tout-venant ». Les résultats doivent donc être interprétés avec prudence lorsque les analyses sont sous-traitées à un laboratoire d'analyse.

6.2.3. Appareillage

Les appareils commerciaux d'XPS utilisent presque tous le même type d'analyseur en énergie (HSA : analyseur hémisphérique) (Fig. 5.64).

Il existe encore quelques appareils à analyseur à double miroir cylindrique. Dans tous ces appareils, l'XPS est souvent couplée avec l'UPS et l'AES. Les caractéristiques de la méthode et les conditions expérimentales d'utilisation sont en général les suivantes :

- l'ultravide ou un très bon vide secondaire sont nécessaires dans la chambre d'analyse. Rappelons que sous 10^{-6} mbar, il suffit de quelques secondes pour recouvrir l'échantillon d'une couche monoatomique ou mono-moléculaire (*monolayer* : ML) de gaz adsorbés (environ 0,2 nm). Les appareils modernes, munis de sas et de pompages différentiels pour isoler une chambre de préparation de la chambre d'analyse, permettent d'obtenir l'ultravide en moins d'un quart d'heure ;
- les principales raies excitatrices qui sont :

Al $K\alpha$ $h\nu = 1\ 486,6$ eV	$\Delta E = 1,0$ eV	(0,5 eV si monochromatisé)
Mg $K\alpha$ $h\nu = 1\ 253,7$ eV	$\Delta E = 0,7$ eV	(0,4 eV si monochromatisé)
Ag $L\alpha$ $h\nu = 2\ 984,3$ eV	$\Delta E = 2,3$ eV	(toujours monochromatisé)
Zr $M\zeta$ $h\nu = 151,4$ eV	$\Delta E = 0,8$ eV.	

Les appareils commerciaux sont en général équipés d'une double anode Al/Mg. Le monochromateur permet d'avoir une meilleure résolution mais au détriment de l'intensité du signal. Son utilisation est cependant nécessaire pour l'étude des matériaux organiques afin de distinguer les diverses liaisons chimiques du carbone et de l'oxygène. L'anode d'argent permet d'accéder à des énergies de liaison plus importantes et on profite du fait que l'énergie de sa raie caractéristique est à peu près le double de celle de l'aluminium pour utiliser le même monochromateur. L'anode de zirconium peut servir quand on veut limiter au maximum la profondeur d'échappement. Dans certains cas particuliers, il peut être judicieux d'utiliser un autre rayonnement mais une anode coûte cher à l'achat, son installation et son réglage sont des opérations longues : le recours à ces solutions ne se fera que dans des cas exceptionnels.

6.2.4. Domaines d'applications

Le choix de l'XPS se justifie tout particulièrement quand :

- la surface à étudier est homogène et qu'on n'est pas gêné par des problèmes de résolution latérale,
- la surface risque d'être modifiée chimiquement par une autre sonde (électrons de la spectroscopie Auger par exemple),
- les atomes en surface ont des déplacements chimiques faciles à interpréter,
- il y a plusieurs types d'atomes avec des concentrations supérieures au dixième de pour cent,
- l'épaisseur de la couche intéressante à étudier est de l'ordre de 10 à 100 nm.

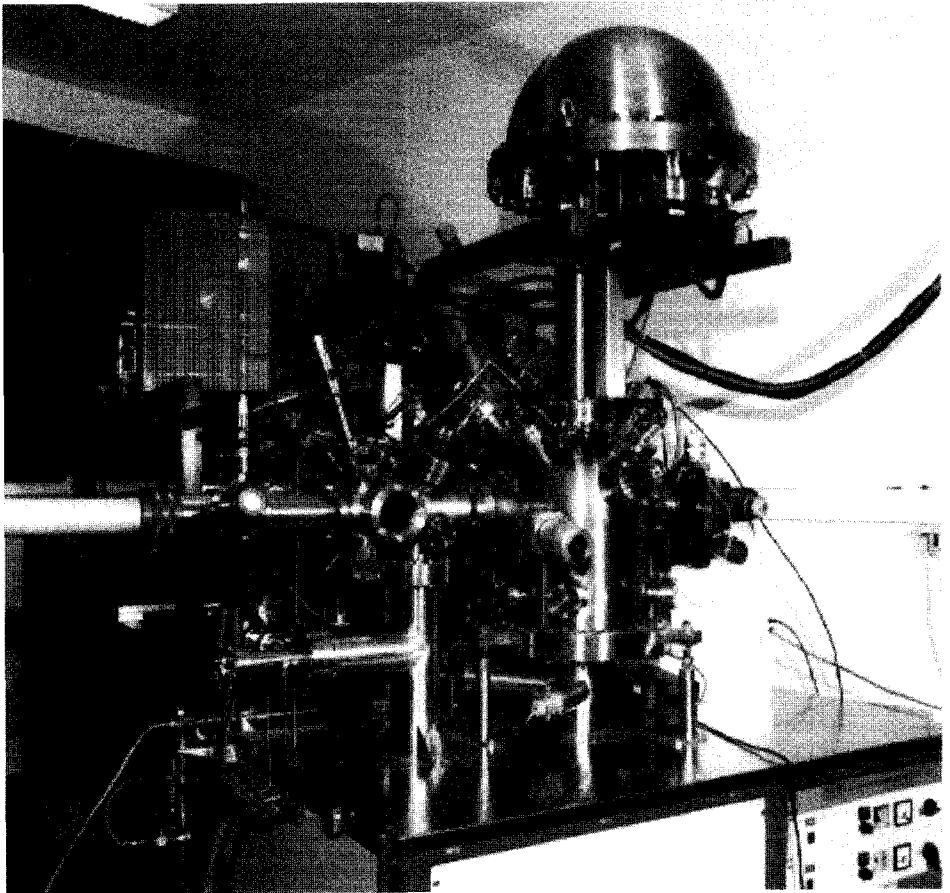


Fig. 5.64. Installation commerciale d'analyse par XPS ; remarquer en haut l'analyseur hémisphérique (IPCMS).

Il apparaît que l'analyse des échantillons métallurgiques, des polymères, des oxydes, des couches organiques déposées sur des métaux sera le point fort de l'XPS. Il est évidemment impossible de dresser une liste de tous les problèmes déjà étudiés en XPS, et nous n'en citerons que les domaines d'application :

- métallurgie, ségrégation dans les métaux et alliages,
- interaction gaz-surfaces, corrosion, catalyse, oxydation superficielle,
- interfaces solide-solide, processus de croissance,
- semi-conducteurs, interfaces métal-semi-conducteur,
- couches minces métalliques, multicouches,
- couches organiques et polymères.

6.3. Spectroscopie par décharge lumineuse

Cette technique, dite SDL ou quelquefois SODL (O signifiant optique), permet de mesurer simultanément et en quelques minutes les profils de concentration, en fonction de la profondeur, des éléments présents dans des échantillons conducteurs plans ayant en général un diamètre nominal de l'ordre de 20 mm. Ces profils peuvent être déterminés d'autant plus près de la surface qu'on sait mieux maîtriser la stabilité initiale de la décharge. On obtient ainsi des informations concernant des couches de quelques nanomètres à quelques micromètres d'épaisseur. Cette méthode permet d'analyser l'hydrogène mais laisse toute quantification difficile et ne donne que des évolutions de concentrations.

6.3.1. Principe

Mise au point en 1968 par Grimm, la lampe à décharge lumineuse (*glow discharge lamp*) permet l'analyse spectrale d'émission de raies caractéristiques des éléments. La décharge a lieu entre une anode tubulaire amenant de l'argon et une cathode constituée par l'échantillon conducteur, située à 0,2 mm de l'anode. On fait travailler la lampe dans le régime de décharge dit « anormal » situé après le régime normal et avant la décharge d'arc. La figure 5.65 donne le schéma de principe d'un tube à décharge.

Tout en maintenant une pression d'argon de quelques millibars, on applique une tension de 400 à 2 000 V entre l'anode et l'échantillon. Sous l'influence du champ électrique les atomes d'argon sont ionisés et vont frapper l'échantillon, provoquant une pulvérisation des atomes de la surface et une émission d'électrons secondaires. On crée ainsi un plasma. Les atomes pulvérisés sont alors excités et émettent des radiations lumineuses caractéristiques pour chaque élément du tableau périodique dans la zone de lumière négative, séparée de la paroi intérieure par un espace sombre annulaire (Fig. 5.66).

Les raies émises sont très fines et peuvent être analysées à l'aide d'un spectromètre à réseau. Du fait de la faible densité du plasma, il n'y a pas de réabsorption des atomes pulvérisés.

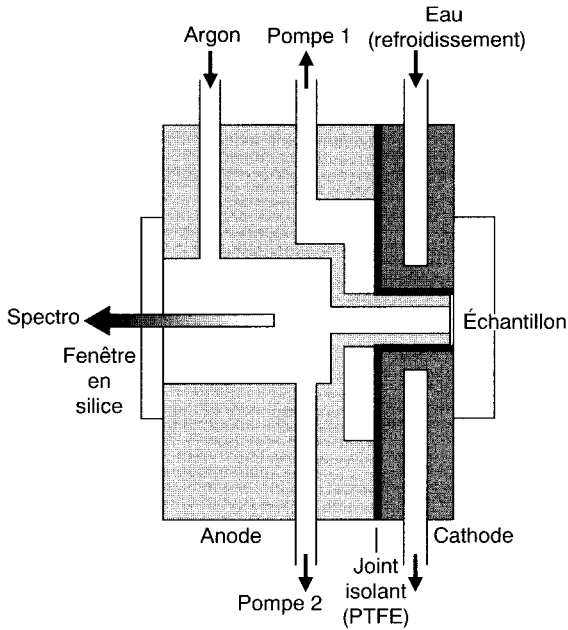


Fig. 5.65. Principe de la lampe de Grimm.

6.3.2. Mise en œuvre de la SDL

Le pouvoir de résolution en profondeur est bon, de l'ordre du nanomètre. On rencontre cependant tous les problèmes du décapage ionique (cratérisation, pulvérisation préférentielle...). L'analyse de l'extrême surface est toujours problématique car il faut attendre la fin d'un régime transitoire pour pouvoir déterminer la composition réelle du matériau.

Le nombre d'éléments étudiés simultanément dépend évidemment de la qualité du spectromètre à réseau et du nombre de détecteurs. Une trentaine d'éléments peuvent être analysés en même temps. En revanche, il ne peut pas exister de relation simple entre les intensités lumineuses des raies émises par les divers éléments : on ne pourra pas faire d'analyse quantitative sauf à travailler en routine sur des échantillons ayant des compositions très voisines.

Un des problèmes fondamentaux posés par cette méthode est la détermination de la profondeur abrasée en fonction du temps. Il nécessite la connaissance du taux d'érosion qui dépend, d'une part, du matériau analysé et, d'autre part, des conditions opératoires de la décharge. On procède en général à des étalonnages en mesurant soit la quantité de matière érodée par micropesée, soit la profondeur de la cuvette formée au bout d'un temps donné. Dans le cas de matrices

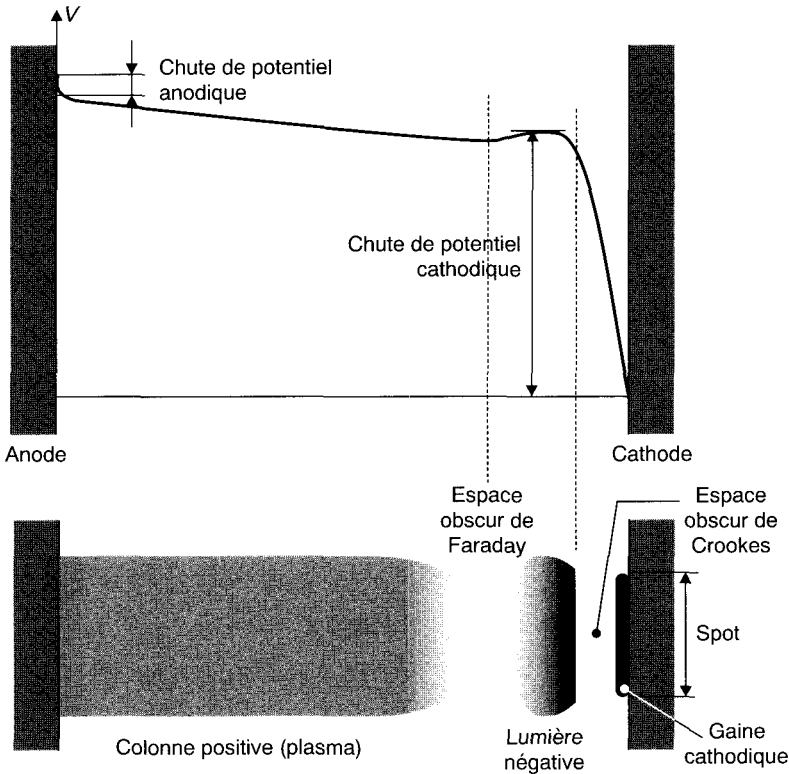


Fig. 5.66. Régime de décharge dans une lampe de Grimm.

simples, on peut calculer la profondeur analysée à partir du volume dV érodé par unité de temps si on connaît le rendement de pulvérisation R de la matrice, sa masse atomique moyenne M , sa densité ρ ainsi que l'intensité du courant ionique I_i . On aura :

$$dV = RI_i \frac{M}{\rho N_A e} \tag{5.29}$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et e la charge de l'électron.

Un des inconvénients majeurs de la SDL est la nécessité de disposer d'échantillons plans, ce qui suppose de faire un dressage préalable de la surface à analyser. C'est donc une méthode destructive qui ne peut s'appliquer facilement qu'à des coupons judicieusement sélectionnés. En revanche, la SDL permet en théorie d'accéder à autant d'éléments qu'on le désire (il suffit d'y mettre le prix), et autorise l'analyse de l'hydrogène avec une bonne sensibilité relative, ce qui est totalement impossible avec l'AES ou l'ESCA. Les temps de mesure sont faibles et permettent donc d'analyser beaucoup d'échantillons.

6.3.3. Applications

Les premiers profils analysés concernaient des profondeurs allant de 0,1 à 40 micromètres, à l'exclusion de toute analyse de l'extrême surface. La résolution en profondeur dépend essentiellement de la vitesse d'acquisition des données et du temps mort des détecteurs du spectromètre. Les progrès instrumentaux ont permis d'améliorer l'analyse des premières couches dans l'industrie métallurgique (mieux que 0,01 μm). La SDL est beaucoup utilisée en métallurgie où elle permet d'étudier la composition à cœur des alliages après des étalonnages convenables, de déterminer la présence d'impuretés, d'analyser les couches de surfaces obtenues après cémentation, phosphatation et passivation. Elle permet aussi d'analyser la contamination de surfaces après des traitements tels que le polissage ou la rectification. Dans le domaine des semi-conducteurs, la SDL peut servir à déterminer des profils d'implantation des dopants comme le bore ou le silicium. Dans ce cas, la spectroscopie de masse d'ions secondaires (SIMS) permet d'atteindre des limites de détection beaucoup plus grandes.

Une application de la SDL à l'analyse de surfaces découpées par laser est traitée chapitre 7, section 3.1.

6.4. Spectroscopie de masse d'ions ou de neutres secondaires

La **SIMS** (SNMS) est une spectroscopie de masse d'ions (ou de neutres) dits secondaires (*secondary ion (neutral) mass spectroscopy*). L'identification par spectrométrie de masse d'atomes ou de molécules émis à partir d'un matériau est certainement la méthode la plus directe pour l'analyse chimique qualitative de surface. L'émission des atomes est obtenue par un bombardement ionique qui produit une pulvérisation des atomes de la surface (*sputtering*). Ces atomes sont analysés par un spectromètre de masse. Si les particules détectées ont quitté la surface à l'état d'ions (positifs ou négatifs) la méthode est appelée SIMS. Si les particules neutres sont analysées après pulvérisation puis post-ionisation la méthode s'appelle **SNMS**.

Le développement de la SIMS a commencé vers la fin des années cinquante grâce aux travaux de Castaing et Slodzian. C'est surtout dans les années soixante-dix/quatre-vingts que la méthode a pris son essor en tant qu'analyse de surfaces ou de monocouches adsorbées grâce à l'introduction de la méthode dite statique. La SNMS est de mise en œuvre plus récente et n'est devenue compétitive sur le marché des analyses de surfaces que très récemment.

Ni la SIMS, ni la SNMS ne sont des techniques très faciles à mettre en œuvre : le marché de l'appareillage est étroit et le dépouillement des résultats demande souvent réflexion et habileté. Le choix portera essentiellement sur ces techniques quand il sera question de détecter des impuretés à très faibles concentrations, d'obtenir des profils de concentration précis ou une séparation isotopique. Dans le cas des polymères, la méthode est sensible à la conformation ; la section 5 du

chapitre 7 en fournit un exemple. L'ouvrage cité en référence⁽²⁷⁾ peut constituer un effort utile à une meilleure connaissance de ces méthodes.

6.4.1. Principes physiques

Le bombardement d'une surface solide par des ions incidents dits primaires (en général des ions de gaz rares d'énergie de quelques centaines d'eV à quelques keV) mais aussi des ions alcalins (césium...), induit plusieurs processus au voisinage de celle-ci (Fig. 6.2). L'ion incident frappe ladite surface puis pénètre dans le solide. Son énergie est alors transférée aux atomes de la cible *via* une **cascade de collisions** (*collision cascade*) qui se caractérise par :

1. des changements considérables au voisinage de la surface (introduction de désordre cristallin, déplacement des atomes, réactions chimiques, implantation de gaz rares...
2. des processus d'émission de particules
 - atomes ou molécules chargés positivement ou négativement,
 - atomes ou molécules neutres,
 - électrons secondaires,
 - photons.

En SIMS, on ne détecte que les ions tandis qu'en SNMS on analyse les neutres. Dans ce dernier cas il faut faire une post-ionisation des atomes et molécules pulvérisés à l'entrée du spectromètre de masse. Le faisceau incident agissant en pulvérisation de la surface, ces deux méthodes sont destructives. Cependant, l'utilisation de courants incidents très faibles permet de minimiser les dégâts d'irradiation : on emploie cette méthode de travail en SIMS statique. Par ailleurs, le faisceau d'ions étant souvent de petit diamètre, seule une partie infime de la surface est affectée.

L'intensité mesurée du flux d'un atome ou d'une molécule *i* issus de la surface peut être décrite par les équations suivantes :

$$I_i^\pm = I_p Y_i \alpha_i^\pm \eta_i \quad (\text{SIMS}) \quad (5.30)$$

$$I_i^0 = I_p Y_i \alpha_i^0 \eta_i (1 - \alpha_i^+ - \alpha_i^-) \quad (\text{SNMS}) \quad (5.31)$$

où I_p est le courant d'ions primaires, Y_i le taux de pulvérisation partiel pour l'espèce *i* (nombre de particules pulvérisées par ion incident), α_i^0 la probabilité de post-ionisation pour une particule neutre de l'espèce *i*, α_i^\pm la probabilité de formation d'un ion négatif ou positif de l'espèce *i* et η_i un facteur géométrique de transmission dépendant de l'appareillage utilisé. En général, le flux de neutres

(27) Briggs D., *Practical Surface Analysis*, Volume 2 : Ion and Neutral Spectroscopy (Wiley, 1992).

est largement supérieur au flux d'espèces ionisées ($\alpha^\pm \ll \alpha^0$). Donc la relation (5.31), valide pour la SNMS, peut s'écrire plus simplement :

$$I_i^0 = I_p Y_i \alpha_i^0 \eta_i. \quad (5.32)$$

6.4.2. Avantages respectifs de la SIMS et de la SNMS

Les deux méthodes sont très sensibles à la surface parce que les particules émises ne proviennent que des toutes premières assises atomiques (une à trois couches soit moins de 1 nm). À cette grande sensibilité de surface on associera donc une excellente résolution en profondeur, nécessaire chaque fois qu'on veut faire des profils de concentration, faciles à obtenir puisque la méthode est fondée sur une pulvérisation continue de la surface. Les deux variantes permettent d'analyser tous les éléments (y compris l'hydrogène) et, grâce à la sélectivité en masse, les divers isotopes d'un même élément. Le seuil de détection est de très bon à excellent, de l'ordre de la ppm pour la SNMS et meilleur que la ppb pour la SIMS. Ces valeurs dépendent de l'élément analysé et de la matrice où il est inclus. On a des informations sur la composition chimique de la surface en raisonnant sur le spectre de masse dans lequel les intensités sont mesurées en fonction du nombre de masse (m/e). Cependant, toute analyse quantitative est délicate en SIMS alors qu'elle est plus aisée en SNMS, ce qui explique le succès actuel de cette méthode. Enfin, il faut signaler que l'analyse des isolants peut être perturbée par une charge locale de la cible puisqu'on éjecte des particules chargées.

6.4.3. Appareillage

Les spectroscopies ioniques doivent être mises en œuvre dans une enceinte sous ultravide (entre 10^{-8} et 10^{-10} mbar). La chaîne de mesure comporte une source d'ions primaires (sonde), une cible (échantillon) à analyser, une optique pour guider les ions secondaires vers un spectromètre de masse (détecteur). La figure 5.67 montre le schéma d'un appareil de spectrométrie de masse d'ions secondaires commercial. En général, la qualité de l'appareil dépend surtout de la sensibilité du spectromètre de masse et de l'étendue du spectre en nombres de masse que l'on désire.

En SIMS, l'appareil travaille avec des faisceaux d'ions argon ou oxygène et, grâce à une séparation en masse des ions incidents, permet d'obtenir un faisceau de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ qui peut être balayé sur la surface à étudier. La détection est faite le plus souvent grâce à un spectromètre de masse quadripolaire qui travaille typiquement dans le domaine de 1 à 350 amu (*atomic mass unit*). C'est un appareil simple et peu onéreux mais de résolution médiocre. Pour avoir une très bonne résolution en masse, on utilise soit un analyseur à secteur électrostatique, soit un **spectromètre à temps de vol** (*time of flight*) qu'on nomme souvent ToF-SIMS. Dans ce cas, le nombre de canaux en masse, qui peut être considérable, peut rendre l'exploitation des résultats longue sinon fastidieuse. On trouvera un exemple de l'utilisation de ce spectromètre au chapitre 7, section 5.

En SNMS, la cible est bombardée par un plasma d'ions positifs, et les neutres pulvérisés sont alors ionisés par impact électronique dans une chambre où règne un plasma obtenu en ionisant un gaz rare très pur (argon) par résonance cyclotron électronique (ECR). Le spectromètre de masse travaille dans le domaine 1 à 500 amu avec une excellente résolution en masse.

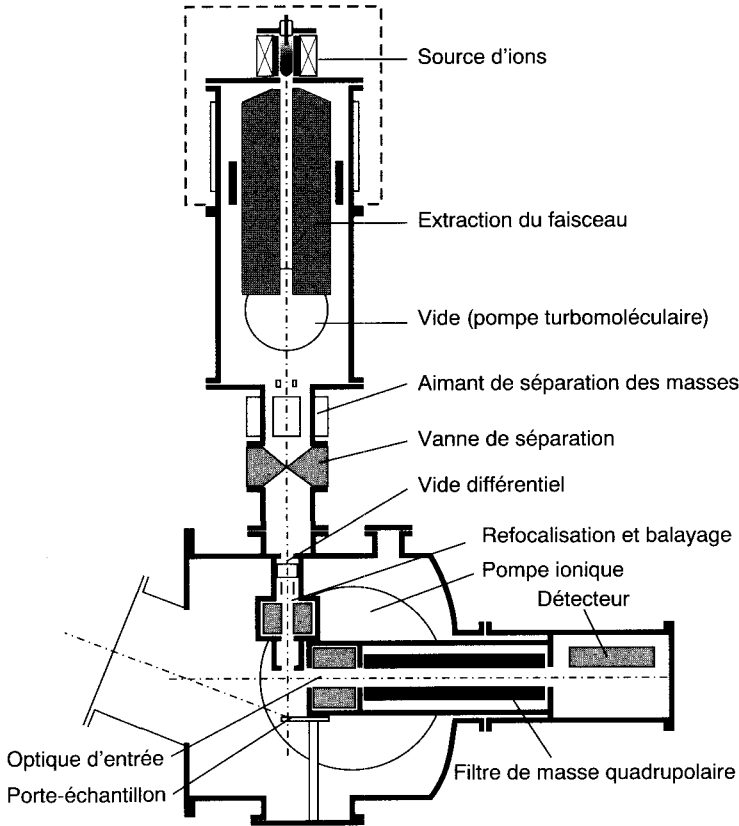


Fig. 5.67. Principe d'une sonde ionique (d'après document Atomika).

6.4.4. L'analyse en mode SIMS

En SIMS, les processus d'émission et d'ionisation sont fortement couplés. La probabilité d'ionisation α_i^\pm pour l'espèce i dépend de la composition chimique de l'aire pulvérisée et de l'élément lui-même. Donc α_i^\pm peut varier de plusieurs ordres de grandeurs d'une matrice à l'autre et d'un élément à l'autre. Du fait de

cet effet de matrice (auquel on peut remédier par un faisceau primaire d'ions actifs, O_2^+ , qui favorise la production d'ions positifs) la quantification est assez délicate en SIMS et n'est réellement possible qu'en cas de faibles concentrations dans des matrices bien définies, ou en utilisant un standard de calibration.

En revanche, cette variation considérable de la probabilité d'ionisation peut avoir des conséquences très favorables quand, par exemple, la probabilité d'ionisation d'un élément est très grande. Dans ce cas, les limites de détection sont excellentes (meilleures que la ppb). Pour certains éléments, on utilise un canon d'ions Cs^+ afin d'abaisser le travail de sortie et de favoriser la production d'ions négatifs. On peut aussi focaliser le faisceau d'ions incidents et, grâce à un balayage de la surface, obtenir la distribution latérale de certaines espèces chimiques et faire des cartographies. Dans certains cas, l'imagerie peut être globale mais on est alors limité par l'astigmatisme du spectromètre. Certains appareils sont munis d'un canon à ions spécial (métal liquide : gallium) qui permet de diminuer le diamètre du faisceau incident jusqu'à quelques dizaines de nanomètres.

6.4.5. L'analyse en mode SNMS

La SNMS permet de contourner l'inconvénient majeur de la SIMS : le manque de quantification. Ici les processus d'émission et d'ionisation sont découplés grâce à la post-ionisation des particules neutres éjectées. La probabilité d'ionisation α_i^0 , de l'ordre de 10^{-2} , est une constante de l'appareil qui ne dépend que des paramètres du plasma et qu'on peut insérer dans la constante η . En posant $D_i^0 = \alpha_i^0 \eta_i^0$ l'équation (5.32) devient alors :

$$I_i^0 = I_p Y_i^0 D_i^0 \quad (5.33)$$

Pour la pulvérisation atomique d'un échantillon composé de plus d'un élément, on obtient pour la pulvérisation à l'équilibre :

$$Y_i = c_i Y_{tot} \quad (5.34)$$

où c_i est la concentration atomique de l'élément i , et Y_{tot} le taux de pulvérisation total. Avec $Y_{tot} = \sum Y_i$ et $\sum c_i = 1$ pour les éléments i et j on obtient la relation suivante en combinant les équations (5.32) et (5.34) :

$$\frac{c_i}{c_j} = \frac{I_i D_j}{I_j D_i} \quad (5.35)$$

Les facteurs de sensibilité relatifs peuvent être obtenus à partir de l'analyse SNMS d'un échantillon de composition connue. Contrairement à ceux utilisés en SIMS, ils ne varient que d'un facteur 4 pour la plupart des éléments. En revanche, la résolution latérale de la SNMS est médiocre, de l'ordre de 0,5 cm. L'utilisation d'un canon ionique auxiliaire (externe) permet d'améliorer la résolution latérale jusqu'à 150 μm , mais aux dépens de la sensibilité.

6.4.6. *Champs d'applications*

- Semi-conducteurs : détection des impuretés, profils de concentration des dopants,
- Catalyse, géométrie de l'adsorption,
- Polymères : discrimination entre isomères structuraux, modifications de fonctions de surfaces,
- Verres : hydroxylation des surfaces, dévitrification, couches de corrosion.

6

Méthodes de préparation des surfaces

« C'était un plaisir pour les troupes d'aller au combat ou à la mort, ou du moins au carnage, portées sur des bâtiments superbes auxquels la magnificence de la peinture confère tant d'éclat. »

Pline l'Ancien (23-79 ap. J.-C.),
écrivain et amiral de la flotte de Misène.

1. Essai de classement des méthodes de préparation

Depuis la plus haute Antiquité les hommes cherchent à traiter les surfaces pour des motifs très divers :

- religieux (statues, sépultures...),
- esthétiques (paraître riche),
- militaires (faire peur à l'adversaire),
- techniques (étanchéité des bateaux, des toitures, protection contre la corrosion...).

Ces traitements de surface sont pris dans un sens très large et recouvrent peintures, bitumes, émaux, revêtements par des métaux précieux, protection des carènes de navires par des plaques de plomb ou de cuivre...

Les développements concernant de nombreuses techniques actuelles sont relativement récents ; en voici quelques repères :

- industrie du fer blanc (fer étamé) en 1725 en France (Réaumur),
- galvanisation industrielle depuis 1836 (Sorel),
- découverte de la galvanoplastie par Jacobs en 1837, développement industriel à partir de 1869 (Adents),
- mise au point de la bakélite en 1909 (Baeckland) et des résines glycérophthali-ques en 1930 (Pollack),
- métallisation par projection en 1910 (Shoop)...

Une présentation très réductrice des traitements de surface consisterait à donner un « catalogue » de procédés et recettes susceptibles de s'appliquer sur divers substrats ; cette image est souvent entretenue par celle de la peinture que les amateurs pensent pouvoir déposer n'importe comment sur n'importe quoi ; dès lors qu'on se penche sur le problème, on comprend très vite qu'on ne peut pas parler de peinture mais de « systèmes de peintures » comprenant primaire d'adhérence, couche d'apprêt, couche(s) de finition... Ces systèmes ne peuvent s'appliquer que sur des matériaux bien définis dont la surface a été convenablement préparée (état de surface, dégraissage, conversion par phosphatation...).

Parfois le revêtement fait partie intégrante du matériau (couche superficielle modifiée par trempé, par écrouissage, par diffusion...). Dans certains cas, on utilise des pièces mécaniques sans traitement de surface apparent ; en réalité, on s'aperçoit que lors de l'usinage on veille à obtenir une faible rugosité avec des stries d'usinage bien orientées par rapport à la direction du frottement et qu'on a créé des propriétés fonctionnelles qui constituent déjà un traitement de surface...

Nous pourrions citer d'autres exemples qui tous nous montreraient qu'il ne peut pas y avoir d'un côté les matériaux et de l'autre les revêtements ; on doit parler de matériaux revêtus autant que de revêtements de surface. Ces revêtements doivent être considérés de la même manière que... notre peau qui fait partie intégrante de nos tissus !

Les traitements de surface bénéficient d'une littérature très abondante et nous n'avons pas l'intention de leur consacrer un développement qui sortirait du cadre de cet ouvrage. Nous avons simplement choisi de présenter ces traitements et modifications de surface en les classant en fonction de l'effet induit.

Comme le montre la figure 6.1, tout traitement ou dépôt commence par un nettoyage des surfaces mais le concept de surface « propre » est une utopie qui pourra éventuellement être approchée en laboratoire, en clivant, par exemple, des cristaux sous ultravide ; dans les applications industrielles, une surface propre est une surface dégraissée et décapée pouvant recevoir un traitement particulier. On obtiendra une surface **conditionnée** pour ce traitement et non une surface propre dans l'absolu. Dans les traitements électrolytiques, ce conditionnement concerne souvent plus de la moitié de l'installation.

- Les **traitements par transformation structurale** utilisent la déformation plastique du métal ou un changement de phase et introduisent des contraintes superficielles et une augmentation de dureté.
- Les traitements **thermochimiques avec diffusion** sont utilisés pour modifier la composition superficielle du matériau, généralement un acier. Ce sont les traitements classiques de cémentation, de nitruration, de carbonituration. Certains d'entre eux peuvent être poursuivis par un traitement tel qu'une trempe martensitique. Ces traitements obéissent aux lois de la diffusion et correspondent à un état d'équilibre.
- Il n'en est pas de même pour la catégorie suivante qui permet d'obtenir des **états hors équilibre** par l'emploi de faisceaux très énergétiques. On peut ainsi « forcer » des ions en les implantant dans un matériau ou obtenir des concentrations thermodynamiquement impossibles grâce à des cycles fusion-solidification très rapides (lasers, faisceaux d'électrons).

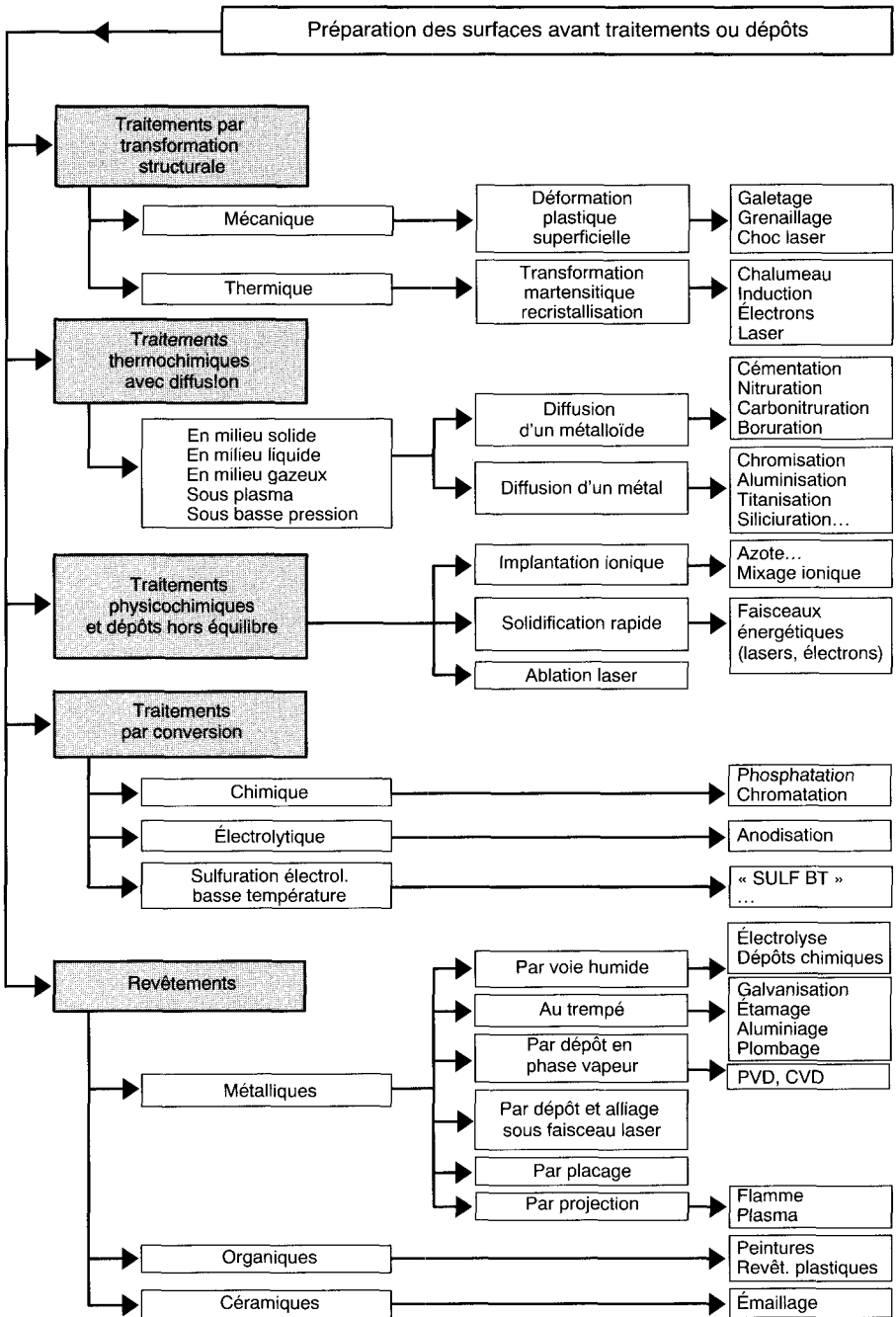


Fig. 6.1. Essai de classement des traitements de surface et des techniques de dépôt.

- Les **traitements par conversion** consistent à faire réagir la surface avec des éléments chimiques extérieurs (oxygène, phosphates, chromates...) pour obtenir un composé résistant à la corrosion ou ayant des propriétés particulières (couches dures d'alumine sur les alliages d'aluminium, phosphatation adaptée au frottement...).
- La dernière rubrique, celle des **revêtements**, concerne un vaste domaine. Ces revêtements introduisent généralement des modifications de la surface du matériau de base (introduction de contraintes superficielles, réactions induites par l'accrochage...).

Le but de ce qui suit dans le présent chapitre et le suivant est de donner quelques pistes préparant le lecteur à une recherche documentaire sur les traitements de surface ; par conséquent, nous ne nous focaliserons que sur quelques domaines particuliers :

- les traitements hors équilibre, qui seront abordés à travers l'implantation ionique et les techniques laser ;
- l'introduction de précontraintes mécaniques par le procédé de grenailage qui, bien qu'apparemment classique, reste primordiale pour améliorer la tenue à la fatigue de pièces comme les ressorts ; nous présenterons une possibilité d'ouverture vers les traitements par « choc laser » ;
- la présentation d'une initiation à la réalisation de couches minces par PVD et CVD et à la réalisation de multicouches.

Dans le domaine des traitements thermo-chimiques avec diffusion, nous aurions pu présenter les développements récents qui, par la maîtrise des paramètres des atmosphères associée au pilotage informatique, permettent la réalisation de toutes sortes de profils avec des cycles thermiques raccourcis ; ces procédés sont bien décrits dans les ouvrages récents et dans les revues consacrés au traitement thermique.

Un ouvrage spécialisé ne suffirait pas à décrire les traitements électrolytiques qui connaissent actuellement une très grande évolution due, d'une part à la mise au point de traitements « multifonctionnels » (par exemple tenue à la corrosion plus tenue à l'usure), d'autre part à la prise en compte du respect de notre environnement. Le lecteur concerné devra à la fois s'intéresser aux bases décrites, par exemple, par Lacourcelle⁽¹⁾ et se documenter sur les dépôts par courants pulsés ou sur les dépôts composites. Par contre, nous espérons qu'il aura retenu, de la lecture du chapitre précédent du présent ouvrage, qu'il doit non seulement analyser les revêtements mais aussi mesurer les contraintes et les propriétés mécaniques...

Plusieurs traitements peuvent également être associés entre eux, par exemple des dépôts et des traitements thermiques⁽²⁾ ; là aussi, le gisement de procédés possibles est considérable.

(1) Lacourcelle L., *Traité de galvanotechnique* (Galva-Conseil Édition).

(2) Interactions traitements thermiques – traitements de surface, SF2M-AFTS-ATTT (PYC Ed., 1992).

2. Traitements hors équilibre

2.1. Implantation ionique

L'implantation ionique est un procédé permettant de modifier la composition superficielle des matériaux par pénétration d'ions possédant une énergie suffisante. Cette énergie est fournie par accélération dans un champ électrique. L'idée est de Shockley (un des inventeurs du transistor), qui, dès 1951, proposa l'implantation ionique pour le dopage des semi-conducteurs. À partir de 1971, le procédé fut industrialisé pour la fabrication de circuits intégrés. Proposé dès 1973 pour les applications à la mécanique, il s'y est rapidement révélé prometteur, et fut utilisé avec succès en 1985 pour le traitement des biomatériaux⁽³⁾⁽⁴⁾.

2.1.1. Interactions des faisceaux d'ions avec la matière

Les ions possédant une énergie supérieure à quelques centaines d'eV (500 eV à 300 keV) peuvent traverser la surface en provoquant une succession de collisions avec les atomes du matériau.

Sous l'effet de ces collisions, les ions ont une trajectoire en « zigzag » mais à chaque collision les atomes heurtés peuvent reculer et entrer eux-mêmes en collision avec d'autres atomes ; un seul ion d'une centaine de keV peut rencontrer une bonne centaine d'atomes et provoquer, directement ou indirectement, la formation d'un millier de lacunes et d'interstitiels.

Par ailleurs, si le faisceau ionique est suffisamment intense, des atomes superficiels seront éjectés, c'est le phénomène de **pulvérisation** (*sputtering*). Le taux de pulvérisation, Y_p , peut être voisin de 1, c'est-à-dire que pour chaque ion incident on aura environ un atome éjecté ; on peut l'exprimer plus exactement par :

$$Y_p = \frac{k}{E_L} F_p(M_i, M_m, \theta) S(E_0) \quad (6.1)$$

E_L = énergie de liaison des atomes de la « cible »,

F_p = fonction de pulvérisation dépendant de la masse M_i des ions incidents, de la masse M_m des atomes du matériau cible et de l'angle, θ , entre les particules incidentes et la normale à la surface (F_p est maximale pour $\theta \approx 60^\circ$),

$S(E_0)$ = pouvoir d'arrêt du matériau pour les ions incidents d'énergie E_0 .

(3) *Ion Implantation Metallurgy, Annual Meeting of the Materials Research Society, Cambridge Mass., November 30, 1979, Proc. AIME (1979), C.M. Preece et J.K. Hirvonen, Eds. (The Metallurgical Society of AIME, 1979).*

(4) Picraux S.T. et Peercy P.S., Ion implantation, *Bull. Mater. Res. Soc.* **XII** (2) (1987) 22-29.

La concentration en ions implantés est exprimée par la dose ou fluence : nombre d'ions apportés par cm^2 de substrat.

Connaissant la fluence du faisceau d'ions et le taux de pulvérisation on peut calculer l'épaisseur « abrasée » : avec 10^{17} ions Ti^+ de 110 keV par cm^2 , la perte d'acier s'élève à 12 nm.

La figure 6.2 montre les différents phénomènes provoqués par l'interaction des ions avec la matière. Les ions secondaires émis sont à la base des techniques d'analyse SIMS (voir Chap. 5, Sect. 6.4).

Les ions qui pénètrent dans le matériau perdent leur énergie selon deux processus décrits par la théorie LSS, due à Lindhard, Scharff et Schiott⁽⁵⁾ :

- collisions directes avec les atomes du matériau provoquant une perte d'énergie appelée perte d'énergie nucléaire et conduisant au pouvoir d'arrêt nucléaire, $S_{\text{nucléaire}}$;
- interactions avec le cortège électronique des atomes produisant ionisations et/ou excitations.

La mécanique quantique montre que les interactions nucléaires sont prédominantes avec les ions d'énergie faible ou moyenne (de quelques keV à 100/200 keV), domaine de l'implantation ionique classique alors que les interactions électroniques sont prédominantes lorsque l'énergie est supérieure au MeV, c'est le domaine de l'implantation ionique à haute énergie.

La figure 6.3 illustre cette différence dans le cas d'ions argon implantés dans le cuivre.

Le parcours projeté des ions, R_p , correspond à une distribution quasi gaussienne dont la déviation standard est ΔR_p . Des modèles permettent de calculer assez précisément la forme de cette distribution en faisant intervenir les moments d'ordre 3 et 4, respectivement le *skewness* qui caractérise la symétrie du profil et le *kurtosis* qui mesure son aplatissement (les définitions de ces paramètres statistiques ont été données au Chap. 2, Sect. 1.5.2).

On peut calculer des conditions d'implantation « multiénergies » telles que le profil résultant corresponde à une concentration constante sur une profondeur donnée. La figure 6.4 montre le résultat d'un tel calcul correspondant à l'implantation d'azote dans du titane.

En implantant de fortes doses d'ions il est possible de désorganiser totalement la surface au point de la rendre amorphe. Le matériau peut alors avoir tendance à s'autoguérir par réarrangement des atomes sous l'effet de l'agitation thermique, mais la surface amorphe reste stable si l'implantation est faite à l'aide d'éléments amorphisants tels que phosphore ou bore.

(5) Lindhard J., Scharff M. et Schiott H.E., *Mat.-Fys. Med.* **33** (1963) 14.

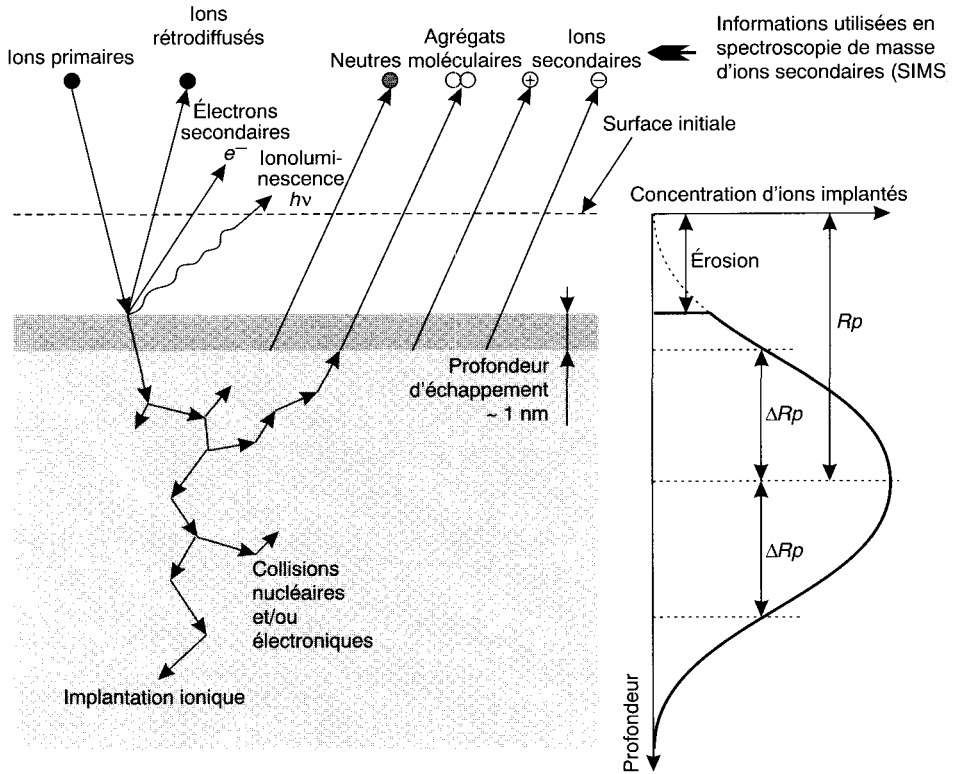


Fig. 6.2. Interactions ions-matière.

2.1.2. Principe des implanteurs ioniques

Pour réaliser un implanteur ionique il faut :

- produire des ions dans une source d'ions,
- extraire les ions de la source,
- séparer les masses des ions à l'aide d'un champ magnétique de manière à sélectionner l'élément à implanter ainsi que son nombre de charges,
- accélérer les ions pour leur donner l'énergie souhaitée et en faire un faisceau focalisé,
- provoquer un balayage du faisceau focalisé sur la surface à traiter afin d'obtenir le profil correspondant au dispositif à réaliser.

La figure 6.5 montre le principe d'un implanteur à « post-accélération » mais il existe bien des variantes de réalisation.

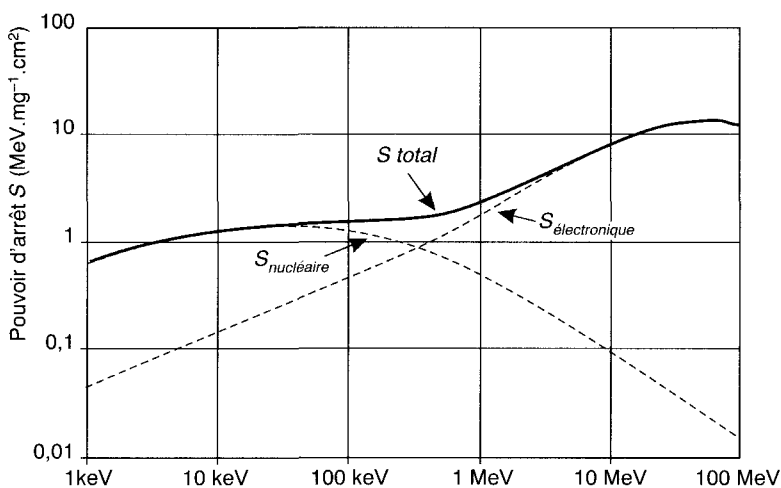


Fig. 6.3. Pouvoir d'arrêt nucléaire et pouvoir d'arrêt électronique des ions argon implantés dans le cuivre.

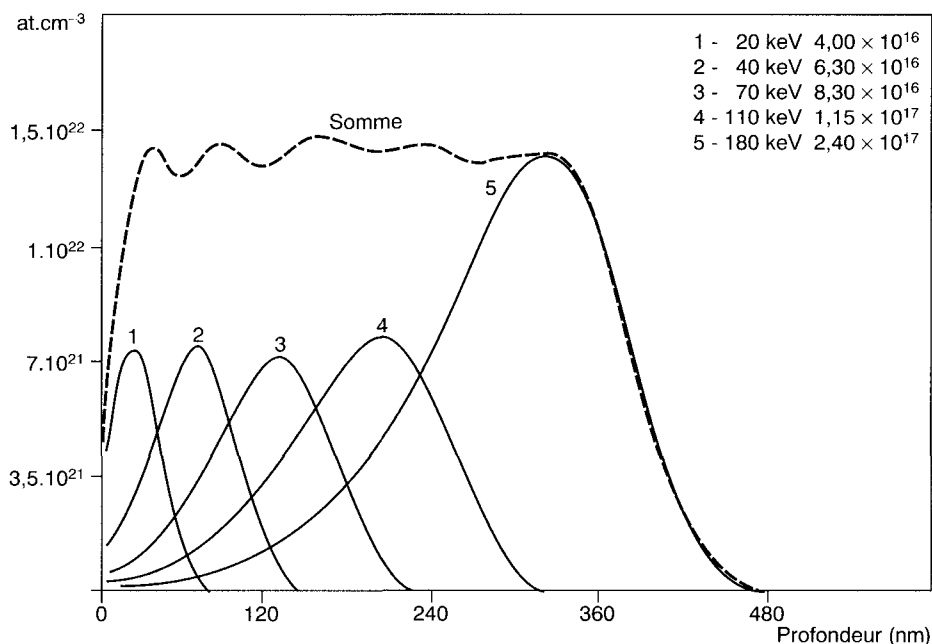


Fig. 6.4. Simulation montrant la possibilité d'obtenir un profil « plat » par implantation multiénergies d'azote dans le titane.

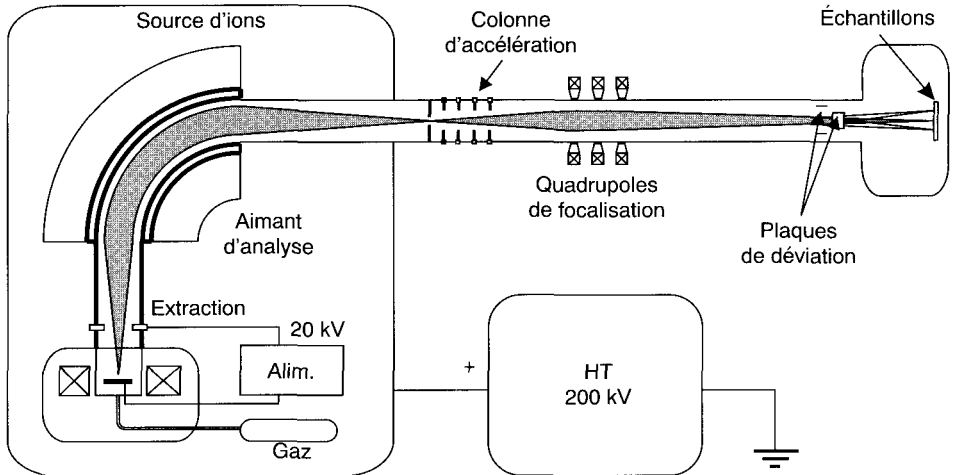


Fig. 6.5. Implanteur à post-accélération.

Dans la section 7.2 nous présentons un implanteur économique sans séparation de masse et avec balayage mécanique de la surface ; ce procédé baptisé « incrustation ionique » est bien adapté à la biomécanique, à la réalisation de cellules photovoltaïques ou au traitement d'outils.

Les éléments à implanter sont obtenus à partir d'un gaz simple (azote, argon...), d'un composé gazeux (trifluorure de bore, BF_3 , arsine, AsH_3 , silane, SiH_4 ...) ou de vapeurs métalliques obtenues à partir d'un creuset chauffé. L'ionisation est réalisée au contact d'un filament chaud ou à partir d'une décharge dans le gaz.

2.1.3. Applications

Les applications résultent directement des avantages de la méthode : indépendance vis-à-vis des coefficients de diffusion (possibilité d'obtenir des états hors équilibre thermodynamique et de dépasser les limites de solubilité), conservation des propriétés du substrat en dehors de la zone implantée, sans variation dimensionnelle (possibilité de traiter des pièces terminées). Les surfaces implantées ne posent aucun problème d'adhérence contrairement à certaines couches déposées ; réalisées sous vide propre, elles ne sont pas polluées.

Le procédé, largement appliqué aux semi-conducteurs, est potentiellement applicable à tous les matériaux (métaux et alliages, céramiques, polymères), il est très reproductible. En revanche, il est difficile de traiter des géométries complexes et des alésages : l'épaisseur de traitement est limitée par le parcours des ions et la concentration l'est par la pulvérisation.

L'implantation ionique est relativement coûteuse mais ceci n'est pas un obstacle par rapport à l'intérêt de certaines applications comme, par exemple, la possibilité de réaliser des circuits intégrés sans masque ou encore d'augmenter la durée de vie d'outillages. Les applications à l'électronique sont nombreuses et souvent liées à la réalisation de dispositifs⁽⁶⁾ ; nous nous limiterons ici aux applications à la mécanique.

Métaux

Il est nécessaire d'obtenir des concentrations atomiques importantes de l'ordre de 20 % (doses de 10^{17} à 10^{18} ions.cm⁻²) pour modifier microstructures et propriétés (blocage des dislocations en voisinage de la surface, durcissement, création de contraintes de compression, formation de précipités fins). On obtient des améliorations intéressantes de la tenue à l'usure, à la fatigue, à la corrosion et à l'oxydation ; le champ des applications couvre les outillages de mise en forme (poinçons, matrices, moules d'injection, matrices d'extrusion), les composants pour l'aéronautique, les applications biomédicales (prothèses orthopédiques, instruments chirurgicaux)...

Tenue à l'usure

Dans les aciers, le système le plus étudié est l'implantation d'azote qui améliore les performances des alliages déjà prévus pour résister à l'usure (il faut la présence d'éléments d'addition susceptibles de former des composés). Ainsi pour des aciers de construction déjà résistants et utilisés dans des conditions d'usure pas trop sévères, on observe une amélioration vis-à-vis de la tenue à l'usure adhésive et abrasive douce (de quelques % à 20 fois) et de la tenue à l'usure par petits débattements par modification des conditions de formation des films d'oxydes qui servent d'écrans. Avec des aciers à outils martensitiques, on observe des augmentations de dureté pouvant atteindre 200 % (à condition de mesurer la dureté par nanoindentation, voir Chap. 2, Sect. 3.2) ; on améliore l'usure sous fortes charges (formation de nitrures durs), la présence d'oxy-nitrures joue un rôle très favorable⁽⁷⁾. Ces améliorations sont limitées à une température de 300 °C au maximum. Mais on peut gagner 100 °C par implantation de carbone et de titane. On améliore dans un rapport 10 la durée de vie des revêtements de chrome dur, les résultats sont spectaculaires avec l'alliage de titane TA6V utilisé en orthopédie : usure réduite dans un rapport 1 000.

Tenue à la fatigue

Il en résulte plusieurs effets bénéfiques, comme l'effet de durcissement par solution solide et la formation de précipités qui gênent le mouvement des dislocations ou l'introduction de contraintes superficielles favorables. Ces mécanismes n'agissent que sur l'amorçage des fissures de fatigue et l'amélioration ne peut

(6) Favennec P.N., *L'implantation ionique pour la microélectronique et l'optique* (Masson, Paris, 1993).

(7) Onate, J.I., Dennis J.K. et Hamilton S., Implantation d'azote dans les aciers à outils, *Trait. Therm.* **227** (1989) 41-47.

concerner que la durée de vie à grand nombre de cycles. Par implantation d'azote dans l'alliage de titane TA6V, on peut améliorer la limite de fatigue de 20 %⁽⁸⁾ (voir également l'exemple de la Sect. 2 du Chap. 7).

Tenue à la corrosion et à l'oxydation

Il est possible d'introduire des ions favorisant la formation d'un film passif (12 à 18 % de Cr dans un acier, Pd dans Ti) ou d'amorphiser les surfaces pour supprimer les joints de grains (bore implanté dans l'acier inoxydable). Nous savons que certains éléments limitent l'oxydation à haute température et accroissent l'adhérence du film d'oxyde, par exemple, l'yttrium et les terres rares dans les aciers au chrome. Si les procédés classiques de dépôt altèrent les caractéristiques mécaniques et électriques du substrat, l'implantation permet de les conserver. De même le taux d'oxydation à 1 100 °C est divisé par 10 par implantation de 10^{17} Al⁺ dans les alliages fer-chrome.

Céramiques

Les céramiques sont des matériaux fragiles, la plupart des ruptures s'amorcent en surface. On montre qu'il est possible de les consolider (SiC, Si₃N₄, Al₂O₃, ZrO₂...) par implantation d'ions métalliques (Cr, Ti, Zr, Fe...). Les céramiques peuvent être cristallines ou amorphes ; les liaisons sont ioniques ou covalentes.

Dans les céramiques cristallines, l'implantation agit par formation de solutions solides pouvant permettre la précipitation de phases durcissantes lors d'un traitement thermique ultérieur : on améliore la ténacité, la dureté et la résistance à la flexion. Dans les matériaux amorphes, l'implantation agit par introduction de contraintes superficielles de compression.

Polymères

Les modifications des propriétés de surface des polymères sont la conséquence de celles appliquées aux liaisons sous l'effet de l'énergie apportée par les ions. On peut rompre les chaînes ou au contraire en créer des nouvelles, provoquer des réticulations. Les principaux effets possibles sont l'augmentation de la conductivité électrique (jusqu'à 14 fois) rendant les polymères semi-conducteurs voire conducteurs, l'amélioration des propriétés mécaniques, chimiques, optiques, de la tenue au vieillissement. On peut modifier l'énergie de surface (incidence sur la biocompatibilité, sur l'adhérence métal/polymère...).

(8) Mille P., Ganter C., Cornet A., Stoquert J.P., Muller J.C. et Stuck R., *Multi-Methods Characterization of nitrogen Implanted Titanium*, Surface engineering with high energy beams, Lisbonne 1989 (Association internationale de traitement thermique et de l'ingénierie des surfaces-CEMUL, 1989), pp. 547-560.

2.1.4. Mélanges ioniques

La figure 6.6 montre quelques variantes de l'implantation ionique.

Quelle que soit sa nature, la technique utilise des ions comme projectiles pour « pousser » par recul des atomes d'un élément déposé sur la surface du matériau à traiter :

- des ions lourds et neutres (gaz rares : Ar, Ne, Xe) d'énergie comprise entre 1,6 et $3,2 \times 10^{-14}$ J (100 à 200 keV) afin de favoriser l'interaction nucléaire (brasage efficace) ;
- des ions de gaz réactifs (N_2 sur Ti pour former un nitrure de titane).

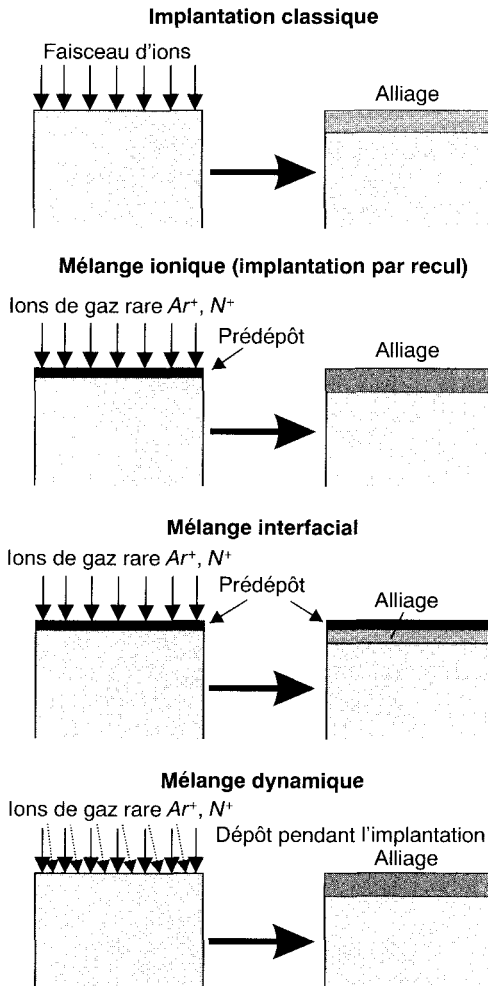


Fig. 6.6. Mélanges ioniques.

Les fluences sont plus faibles que dans l'implantation directe (10^{14} à 10^{16} ions.cm⁻²).

Le brassage afférent à ces méthodes athermiques empêche l'apparition de toute interface nette, et la zone de transition peut couvrir plusieurs dizaines de nm d'où une excellente adhérence⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾.

Selon le cas, il est possible de réaliser des revêtements épais (jusqu'à quelques μm) avec des concentrations superficielles de 100 % qui ne peuvent être obtenues par implantation directe.

Le **mixage ionique** (*ion mixing* ou *ion beam mixing*) est un procédé séquentiel consistant en un prédépôt suivi d'un bombardement ionique. Cette méthode permet d'obtenir une concentration d'ions implantés dépassant la limite imposée par le *sputtering*.

Le **mixage ionique dynamique** (*ion beam assisted deposition - IBAD*) consiste en un dépôt d'un film mince avec bombardement ionique simultané. Comme le film déposé est continuellement brassé pendant le dépôt, l'énergie des ions peut être faible (100 à 1 000 eV). Cette technique favorise la formation d'une structure fine (revêtements denses dans lesquels les contraintes sont bien contrôlées). Le mixage dynamique est un bon moyen de contrôler séparément les variables dans tous les procédés pour lesquels le bombardement par un flux énergétique donne un effet bénéfique.

Sur la figure 6.7 on compare ces différents procédés en termes d'épaisseur maximum possible et de temps de traitement, avec le **PVD**, dépôt physique en phase vapeur (*physical vapor deposition*) qui est traité dans la section 4 de ce chapitre ; le mixage dynamique devrait se développer en raison de sa compétitivité et de son aptitude à réaliser des microstructures intéressantes.

Une autre variante possible est l'**évaporation sous faisceau pulsé d'ions** (*pulsed ion beam evaporation - PIBE*) qui est une méthode de dépôt de films analogue à l'ablation laser (voir section suivante), par utilisation d'un faisceau pulsé, répétitif et intense pour provoquer une évaporation flash d'une cible et le dépôt sur le substrat. Comme pour l'ablation laser, il est possible de déposer rapidement des films qui reproduisent la composition de la cible avec le bénéfice d'une énergie de couplage plus élevée.

(9) Lilienfeld D.A., Hung L.S. et Mayer J.W., Ion Beam Mixing : Amorphous, Crystalline and Quasycrystalline Phases, *Bull. Mater. Res. Soc.* **XII** (2) (1987) 31-39.

(10) Rosnagel S.M. et Cuomo J.J., Ion-Beam-Assisted Deposition and Synthesis, *Bull. Mater. Res. Soc.* **XII** (2) (1987) 40-49.

(11) Smidt F.A. et Hubler G.K., Recent advances in ion beam modification of metals, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **80/81** (1993) 207-216.

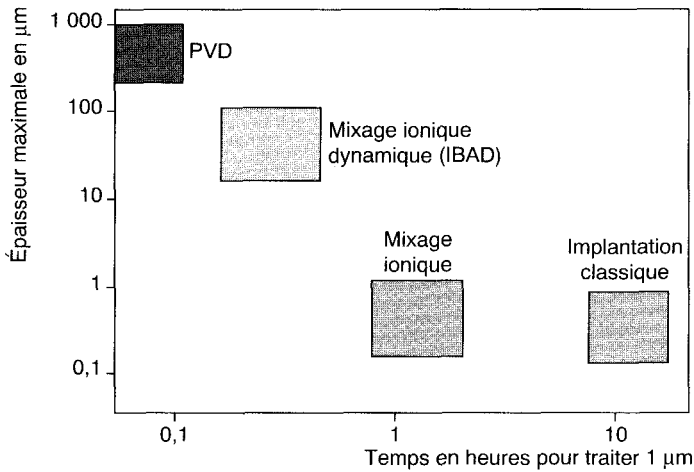


Fig. 6.7. Comparaison des divers procédés d'implantation ionique.

2.2. Techniques laser

Les lasers de puissance se sont tout d'abord imposés dans le domaine de la découpe des matériaux puis dans celui de la soudure, en commençant par les aciers. C'est plus tardivement qu'ils ont commencé à être utilisés pour les traitements de surface. Le recueil de propositions *Laser Technologies for Tomorrow's Needs* de l'EUROM (European Precision Mechanical and Optical Industries) a orienté la Commission européenne (V^e programme cadre de recherche et développement) vers les traitements de surface suivants :

- rechargement, formation d'un alliage superficiel par réaction activée par le faisceau laser ou **alliation** superficielle (*alloying*), décomposition et refusion, pour améliorer la résistance à l'usure et à la corrosion mais aussi diminuer le bruit (secteur des transports) ;
- nettoyage laser avec des pollutions réduites ;
- dépôt par laser : PLD (*pulsed laser deposition*) et LCVD (*laser assisted chemical vapor deposition*) : dépôts de diamant, de supraconducteurs à haute température critique, de revêtements optiques ;
- recristallisation de silicium amorphe ;
- augmentation ou diminution de la rugosité de surface.

Pour réaliser ces traitements, il faut disposer de sources fournissant une énergie suffisante, fixée par le type de phénomène physique qu'on souhaite provoquer (énergie de rupture de liaisons). On peut caractériser les sources laser par leur puissance (W) et les faisceaux focalisés ou mis en forme par leur énergie spécifique (fluence énergétique) en $J.cm^{-2}$ ou par leur « intensité » I (en $W.cm^{-2}$, on l'appelle aussi « densité de puissance ») ; il est nécessaire de définir le temps

d'interaction, imposé dans le cas des sources pulsées ou choisi par l'utilisateur dans le cas des sources continues (l'utilisateur fixe la vitesse de défilement devant le faisceau). Dans le cas des lasers pulsés, on doit distinguer entre puissance moyenne et puissance crête.

La figure 6.8 résume les exigences requises pour les différents traitements de surface.

Actuellement, on dispose de⁽¹²⁾ :

- lasers continus CO₂ ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$), puissance maximale : 25 à 45 kW en laboratoire, 12 kW en milieu industriel, utilisables pour les traitements thermiques ;
- lasers YAG ($\lambda = 1,06 \mu\text{m}$) continus (4 kW) ou pulsés (1 à 2 kW, jusqu'à 100 J par impulsion) ;
- lasers excimères qui sont des lasers à gaz émettant un rayonnement pulsé ; l'énergie est émise dans le domaine de l'ultraviolet. Selon le milieu actif (F₂, ArF, KrF, XeCl, XeF), λ varie de 157 à 351 nm. La puissance reste modeste pour les lasers industriels (200 W) ; en laboratoire, on atteint 1 000 W (impulsions de l'ordre du Joule pendant 10 à 30 ns avec une fréquence de répétition pouvant atteindre 500 Hz (application à la photo-ablation).

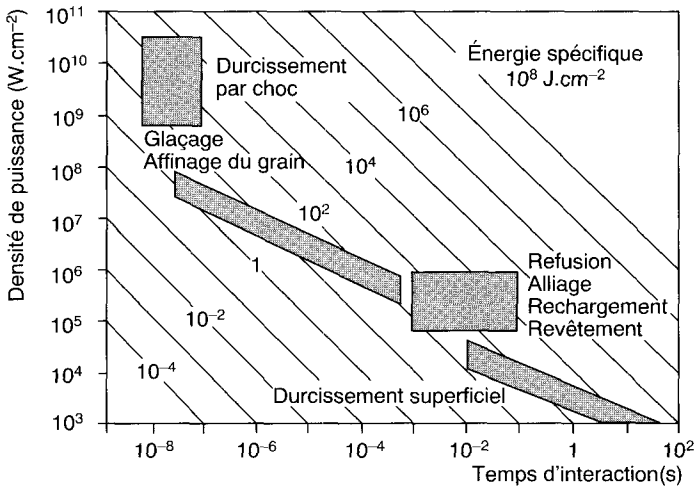


Fig. 6.8. Possibilités de traitements de surface sous faisceau laser.

(12) La description de ces lasers sortirait du cadre de cet ouvrage ; comme base on pourra consulter, par exemple : Vannes A.B., *Lasers et industries de transformation* (Technique et Documentation, Paris, 1986) ; pour une actualisation, on pourra se référer à la collection (parution annuelle) : Belforte D. et Levitt M., *Industrial Laser Handbook* (Springer Verlag).

Cette situation évolue vers l'emploi de diodes laser GaAlAs ou InGaAs (λ entre 808 et 940 nm) développées initialement pour le pompage des lasers YAG. Ces diodes peuvent être regroupées en barrettes et constituer des sources de 1 500 à 2 000 W (10^3 à 10^5 W.cm⁻²), leur rendement électrique est de 40 à 50 % contre 5 à 10 % pour le laser CO₂ et 3 à 5 % pour le laser YAG. Les premières applications de ces diodes concernent le durcissement par trempé mais elles sont aussi particulièrement adaptées au traitement de l'aluminium et de ses alliages (absorption maximale du rayonnement à 830 nm).

2.2.1. Interactions faisceau laser-matière

L'énergie du faisceau doit être transférée au substrat avec le maximum de rendement ; trois phénomènes physiques perturbent ce transfert :

- le faisceau laser sort de la cavité résonante avec une dimension définie par la taille des éléments optiques, par exemple sous forme d'un cylindre de 25 mm de diamètre ; dans ce faisceau, la répartition de l'énergie n'est pas uniforme mais dépend du (des) mode(s) dominant(s) de la cavité ;
- une part importante de l'énergie peut être réfléchiée par le substrat : c'est le problème du couplage faisceau/matière ;
- la vaporisation superficielle du métal provoque la formation d'un plasma qui absorbe de l'énergie mais qu'on peut aussi faire « travailler » avec profit : décapage des surfaces, durcissement par choc.

Répartition de l'énergie dans le faisceau

Selon leur type, les lasers peuvent fonctionner en mode fondamental transverse électromagnétique TEM₀₀ (l'énergie est répartie sous forme gaussienne) ou en mode supérieur (TEM₁₀, TEM₂₀) avec une répartition énergétique plus uniforme.

Le mode TEM₀₀ est recherché pour le soudage ; pour les traitements de surface on utilise des lasers de mode plus élevé mais d'intensité plus faible. On peut également « homogénéiser » le faisceau à l'aide de dispositifs optiques, avec perte de rendement.

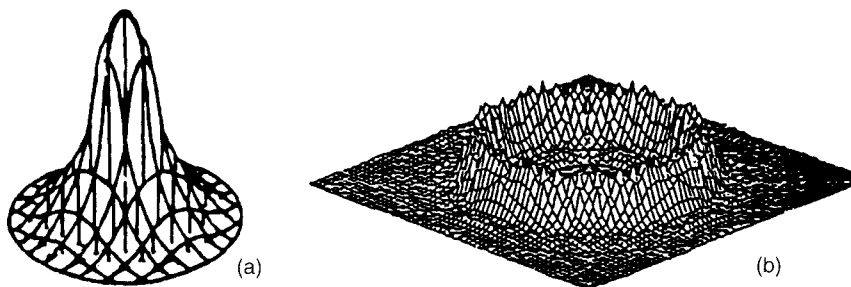


Fig. 6.9. Répartition de l'énergie dans un faisceau laser : (a) mode TEM₀₀, (b) mode TEM₁₀.

Couplage faisceau/matière

Les métaux et alliages métalliques massifs sont totalement opaques à la lumière. La présence des électrons libres, due à la nature même de la liaison métallique, explique la réflectivité des surfaces métalliques ainsi que l'éclat de ces surfaces : les électrons libres absorbent l'énergie des photons et la restituent à la même fréquence. Lorsqu'on diminue la longueur d'onde λ du rayonnement, l'énergie des électrons augmente ainsi que leur vitesse et leur probabilité de collision avec les autres électrons, les phonons, les ions. Une partie de l'énergie est alors absorbée sur une profondeur très faible (10 à 100 nm) ; l'interaction entre le faisceau laser et la surface se produit dans l'épaisseur de peau correspondant à l'onde électromagnétique associée puis l'énergie est transférée au réseau sous forme de chaleur. Cette chaleur diffuse ensuite par conduction dans le matériau sous-jacent.

Avant d'atteindre la surface, le faisceau interagit avec le milieu environnant qui peut être un gaz de protection (ou un mélange de gaz) ou une couche absorbante. Lorsque l'énergie est suffisante, il peut y avoir formation d'un plasma.

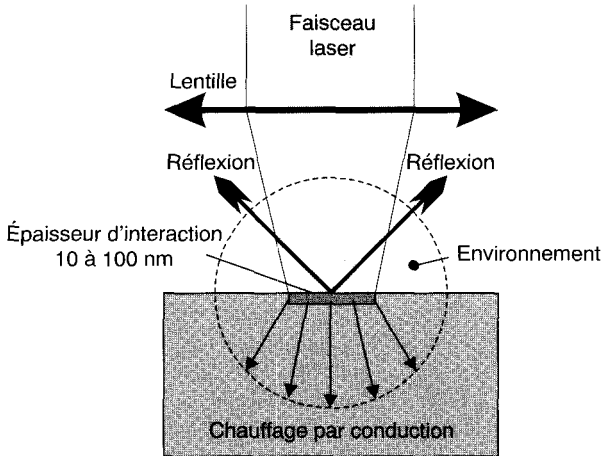


Fig. 6.10. Composantes du couplage faisceau/matière.

L'absorptivité A est le rapport entre la puissance initiale du faisceau laser et la puissance convertie en chaleur :

$$A = 1 - R \tag{6.2}$$

en désignant la réflectivité par R .

Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, A et R sont des fonctions de λ comme le montre la figure 6.11 pour des surfaces métalliques ; ce sont aussi des fonctions de T : au voisinage de la température de fusion les interactions sont de plus en plus nombreuses et la réflectivité chute vers une valeur très faible.

L'absorption dépend également de l'état de surface (la rugosité augmente la diffusion) et des dépôts superficiels (l'énergie peut être absorbée et transformée en chaleur dans ces dépôts).

Sur la figure, sont reportées les longueurs d'onde correspondant aux principaux lasers ; on observe que le laser CO₂ serait pratiquement inutilisable si on ne prenait soin de déposer un revêtement absorbant sur la surface (peinture noire, phosphatation...). Le laser YAG est mieux placé mais les diodes laser sont potentiellement plus intéressantes, en particulier pour le traitement de l'aluminium et de ses alliages (puissance et longueur d'onde sont adaptées).

On introduit le coefficient d'absorption α (m⁻¹) :

$$\alpha = \frac{4\pi k_e}{\lambda} \tag{6.3}$$

avec k_e = coefficient d'extinction optique du matériau qui peut être calculé à partir des lois de l'électrodynamique classique.

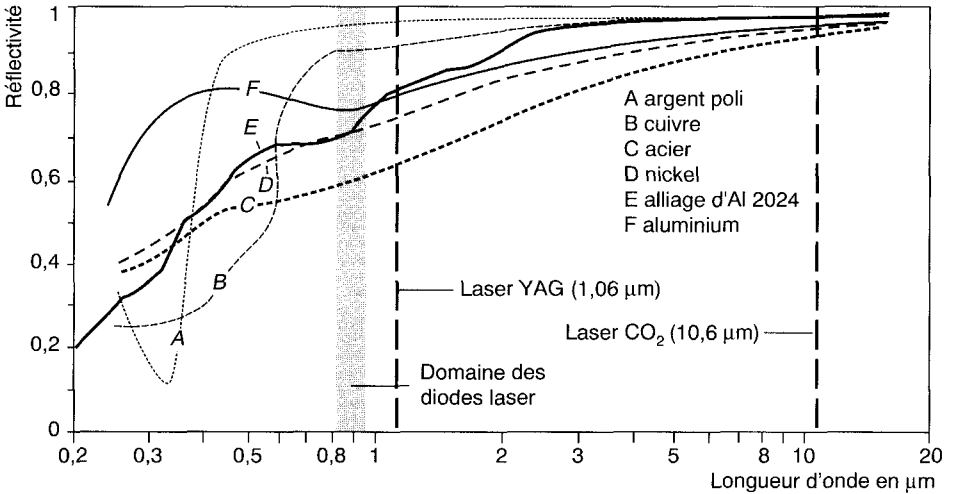


Fig. 6.11. Réflectivité de quelques métaux et alliages en fonction de la longueur d'onde.

On appelle longueur d'absorption d (m), l'inverse de α :

$$d = \frac{1}{\alpha} \tag{6.4}$$

En admettant la validité de la loi de Lambert, on montre que l'intensité I_M , absorbée par le matériau entre la surface et la profondeur z est donnée par :

$$I_M(z) = A I_0 e^{-\alpha z} \tag{6.5}$$

I_0 est l'intensité du faisceau incident, tenant compte de la répartition énergétique (mode).

Transfert thermique

L'interaction avec le faisceau n'intéressant qu'une très faible épaisseur, l'énergie est ensuite transmise en profondeur par conduction thermique. La température T atteinte au bout du temps t peut être calculée en recherchant les solutions de l'équation classique de conduction :

$$C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} \left(K \vec{\text{grad}} T \right) + S(x, y, z, t) \tag{6.6}$$

avec C_p = capacité thermique volumique ($\text{J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$)

K = conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

S = fonction d'apport calorifique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-3}$).

La résolution de cette équation n'est pas très simple en raison des variations de C_p , de K et de A avec la température. On fait largement appel aux méthodes numériques basées sur le calcul par éléments finis.

La figure 6.12 donne un exemple de cycle thermique laser, obtenu expérimentalement à l'aide de thermocouples de 0,5 mm à très faible constante de temps (25 ms)*.

2.2.2. Interactions avec l'environnement : plasma laser

Le faisceau laser interagit également avec le gaz de couverture se trouvant au-dessus de la surface à traiter ; avec l'azote ou l'argon, on forme un plasma dès

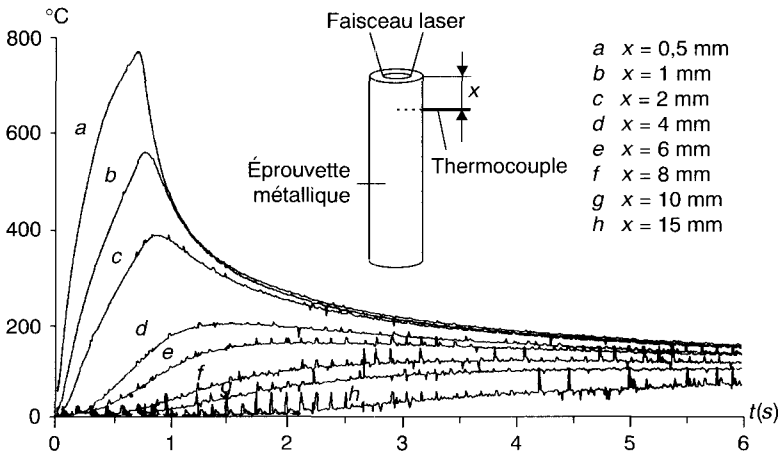


Fig. 6.12. Exemples de cycles thermiques rapides correspondant à l'interaction d'un faisceau de laser CO₂ (3 000 W.cm⁻²) avec un cylindre d'acier (diamètre 8 mm) pendant 0,5 s.

* Boisselier D., ENSAIS et IREPA LASER.

qu'on dépasse une intensité critique de 10^9 W.cm^{-2} . Le plasma correspondant à un état d'ionisation quasi totale du gaz, l'interaction avec les photons est très importante et le faisceau laser est très fortement absorbé.

L'emploi d'un gaz de couverture plus difficile à ioniser comme l'hélium permet de retarder la formation du plasma, mais on se heurte à un problème de coût.

Lors de l'interaction avec la surface il se produit une vaporisation de métal mais les vapeurs métalliques sont plus faciles à ioniser que le gaz et finalement l'intensité critique de formation du plasma est abaissée vers 10^6 W.cm^{-2} , pour l'acier. Le résultat en est un plasma mixte formé d'un plasma de vapeurs métalliques ionisées surmonté d'un plasma de gaz ionisé.

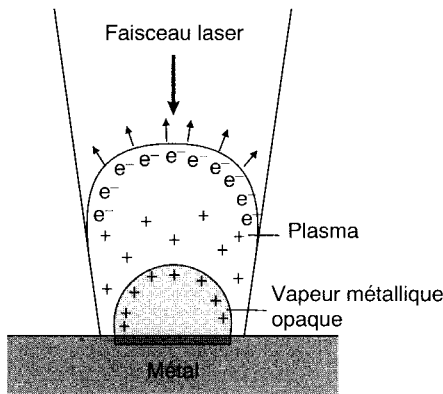


Fig. 6.13. Plasma mixte.

Tant que le plasma reste en contact avec la surface, il y a transfert de l'énergie absorbée vers le solide. L'énergie est réémise dans des longueurs d'onde plus courtes mieux absorbées par le matériau. Les opérateurs laser savent maîtriser le couplage faisceau/surface en présence de plasma, en tenant compte des modifications optiques introduites et en réglant l'absorption dans le plasma par le débit de gaz de couverture. On doit également tenir compte des modifications du plasma lorsqu'on effectue des traitements de surface avec apport de poudre métallique à travers le faisceau laser.

Pour des puissances laser importantes (lasers pulsés avec des puissances instantanées supérieures au GW.cm^{-2}) on obtient un plasma qui subit une expansion puis une détente à la fin de l'impulsion. Cette détente provoque une onde de choc entraînant un traitement mécanique de la surface ; c'est un bon moyen pour « nettoyer » une surface par ablation. En « confinant » le plasma, on peut retarder sa détente et augmenter l'amplitude de l'onde de choc : c'est le principe du traitement par choc laser (voir Sect. 3.2).

2.2.3. Principaux traitements de surface

Les traitements de surface peuvent être classés en fonction des types d'interaction faisceau-surface (Fig. 6.14).

Traitements en phase solide

Ils s'adressent essentiellement aux aciers et aux fontes : on provoque une trempe martensitique classique basée sur l'apport superficiel de chaleur par le faisceau qui permet d'atteindre l'austénitisation du matériau ; en raison du défilement relatif faisceau/pièce, le refroidissement (trempe) est assuré par la matière sous-jacente qui sert de « puits thermique ». Avec de tels cycles thermiques rapides, il faut tenir compte du déplacement des points de transformation Ac_1 et Ac_3 . On obtient une augmentation de dureté et des contraintes de compression dans la zone traitée (10^2 à 10^3 W.cm⁻² pendant 10^{-2} à quelques secondes, épaisseur traitée ≈ 1 mm).

Ces contraintes améliorent la tenue à la fatigue mais leur niveau n'est pas supérieur à celui obtenu par les procédés classiques (grenailage, galetage), en revanche leur stabilité est celle des traitements martensitiques ; le procédé peut être très intéressant pour des traitements locaux (zones de concentration de contraintes) dans les lignes de production.

L'augmentation de dureté est mise à profit pour le traitement de glissières de machines-outils. On peut également traiter des éléments tels que des chemises de moteurs thermiques, à l'aide de dispositifs de transport de faisceau à miroirs tournants ; les problèmes de recouvrement sont négligés car l'alternance de zones dures et de zones moins dures favorise le transport des débris d'usure.

Traitements avec fusion

Ces traitements s'effectuent avec ou sans apport de matière.

Fusion sans apport de matière

Une fusion suivie d'une solidification rapide conduit à un affinage de la microstructure, quel que soit l'alliage, et permet, en particulier, d'obtenir un « glaçage » de surface ou micro-recristallisation improprement appelée amorphisation. On peut aussi faire évoluer une structure d'équilibre vers un état métastable ; par exemple, transformer superficiellement une fonte grise ou une fonte à graphite sphéroïdal en fonte blanche résistant à l'usure (application à l'automobile). Ou traiter des outils de coupe en provoquant la dissolution des carbures lors de la fusion ; après solidification, la partie traitée est sursaturée et possède alors un important potentiel de durcissement au revenu.

La difficulté essentielle de tous ces traitements est le risque d'apparition de contraintes défavorables à la tenue à la fatigue : surface en traction, sous-couche en compression ; ils sont surtout intéressants pour leur apport dans la tenue à l'usure.

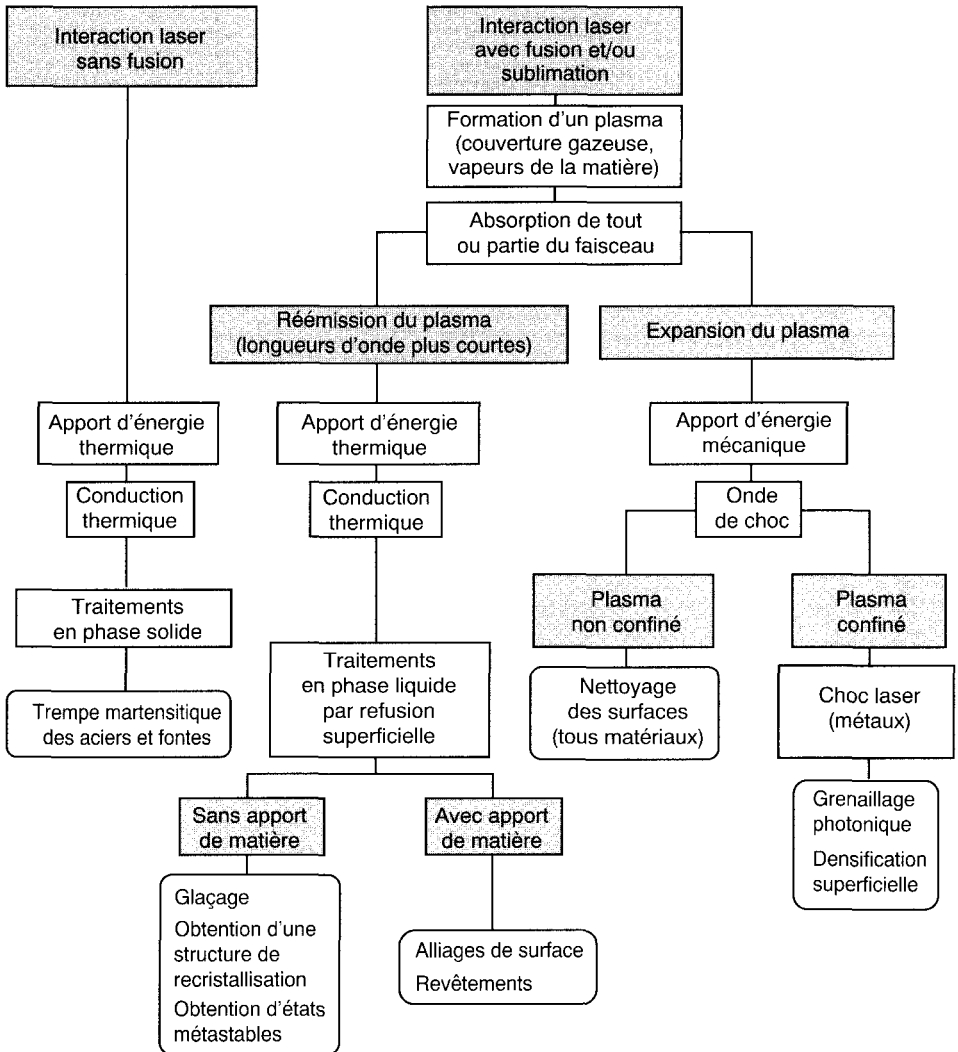


Fig. 6.14. Classement des traitements de surface laser en fonction des types d'interactions.

Fusion avec apport de matière

C'est un excellent moyen pour obtenir des couches superficielles dotées de propriétés spécifiques et offrant l'avantage d'une liaison « métallurgique » au lieu du simple accrochage d'un revêtement classique. On peut améliorer la dureté, la tenue à l'usure ou la tenue à la corrosion. L'apport de matière peut se faire sous forme de prédépôts qui sont ensuite refondus, par injection de poudres dans le faisceau, par refusion d'un fil allié.

Il est possible de réaliser un bain de fusion avec dilution totale : alliage superficiel ou avec dilution partielle : rechargement, dépôt (stellitage de soupapes par exemple). Il est possible également de refondre très superficiellement un prédépôt poreux (réalisé par projection) afin de le colmater.

Malgré la rapidité des traitements, les bains fondus sont relativement homogènes en raison des forts mouvements de convection. Cette convection peut être provoquée par les variations de température et de composition : convection naturelle par **effet de gravité** (*buoyancy effect*) mais elle résulte également des différences de tension superficielle à l'intérieur de la zone fondue ; le liquide se déplace des zones de tension superficielle faible vers celles de tension superficielle forte afin d'en abaisser la valeur, conformément aux principes thermodynamiques : c'est l'effet Marangoni.

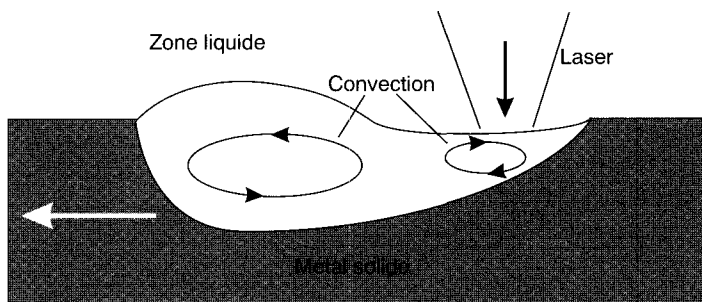


Fig. 6.15. Convection par effet de gravité et par effet Marangoni.

Des exemples de mise en œuvre des traitements de surface sous faisceau laser sont cités chapitre 7, section 3.

2.2.4. Ablation laser

Pour les mécaniciens, l'ablation laser correspond aux micro-usinages (micro-perçage, usinage sélectif...) ; pour l'ingénieur des surfaces, l'ablation laser, connue sous le nom de **PLD** (*pulsed laser deposition*), consiste à vaporiser le matériau d'une cible au moyen d'un faisceau laser de grande puissance⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. La figure 6.16 montre le schéma de principe de la méthode.

(13) Chrysey D.B. et Hubler G.K., *Pulsed Laser Deposition of Thin Films* (John Wiley and Sons, New York, 1994).

(14) Mihailescu I.N. *et al.*, Excimer laser reactive ablation : an efficient approach for the deposition of high quality TiN films, *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** (1993) 2577-2582.

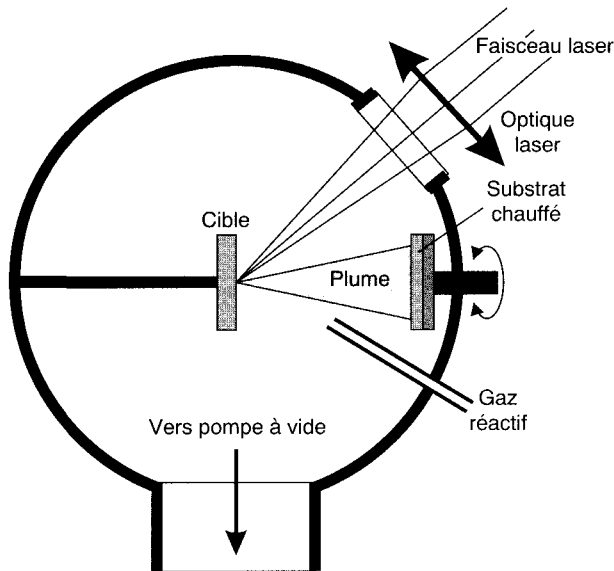


Fig. 6.16. Schéma d'un système de dépôt par ablation laser.

Le faisceau laser est focalisé sur la cible au moyen d'une optique. Ainsi la source de vaporisation est externe au système, ce qui peut constituer un grand avantage, notamment lorsqu'on introduit dans l'enceinte de dépôt un gaz réactif qui permet d'obtenir une réaction chimique avec le matériau sous évaporation. L'ablation laser sera donc particulièrement utile pour l'obtention de matériaux comme les nitrures pour lesquels les cibles n'existent souvent pas. Un autre avantage de l'ablation laser est que le transport de matière est en principe stœchiométrique, contrairement à ce qui se passe en MBE. Enfin, le coût d'installation d'un système de PLD est largement moins onéreux que celui d'une MBE. En revanche, faire des dépôts sur des substrats de grandes dimensions n'est pas facile en PLD en raison du caractère très directionnel de l'évaporation.

Par ailleurs, les mécanismes physiques qui régissent l'ablation laser ne sont pas simples et le pilotage de l'évaporation peut être complexe. Lorsque le rayonnement laser est absorbé par une surface solide, l'énergie est d'abord convertie en excitation électronique puis ensuite en énergie thermique, chimique ou mécanique. Il y a alors évaporation, ablation, formation d'un plasma... Les espèces évaporées forment une « plume » où on trouve des atomes, des molécules, des électrons, des ions, des agrégats et des particules de taille micronique.

La source laser et son optique

Les lasers utilisés en PLD ont en général des longueurs d'onde comprises entre 200 et 400 nm. Ce sont le plus souvent des lasers excimères qui permettent

d'obtenir des puissances supérieures au joule par impulsion et par cm^2 . Le taux de répétition peut être de plusieurs centaines de Hertz.

Les optiques doivent permettre la focalisation du faisceau, sa transmission dans la chambre de dépôt *via* des fenêtres et enfin son orientation sur la cible. Pour un laser excimère KrF ($\lambda = 248 \text{ nm}$) les lentilles en silice offrent le meilleur compromis.

Les cibles et le substrat

Tous les types de cibles solides peuvent être utilisés : poudres pressées ou frittées, matériaux massifs, alliages. Plus la cible est dense, meilleure sera la qualité du film. Les poudres tendront ainsi à donner des gouttelettes.

Le substrat sera en rotation pour homogénéiser le dépôt et de plus il devra être chauffé pour favoriser la diffusion superficielle des molécules de dépôt et éviter des croissances en colonnes ou en îlots. Une règle empirique dit que la température du substrat doit être comprise entre le tiers et la moitié de sa température de fusion (en K).

Le vide devra être bon : le graphe de la figure 6.17, valable pour tout type d'évaporation, donne la relation entre le taux de dépôt et la pression résiduelle acceptable. Comme les taux d'évaporation sont importants en ablation laser, on pourra tolérer un vide secondaire conventionnel (10^{-6} mbar) pour les applications courantes. En micro-électronique où le taux d'impuretés doit être minime, l'ultravide est obligatoire.

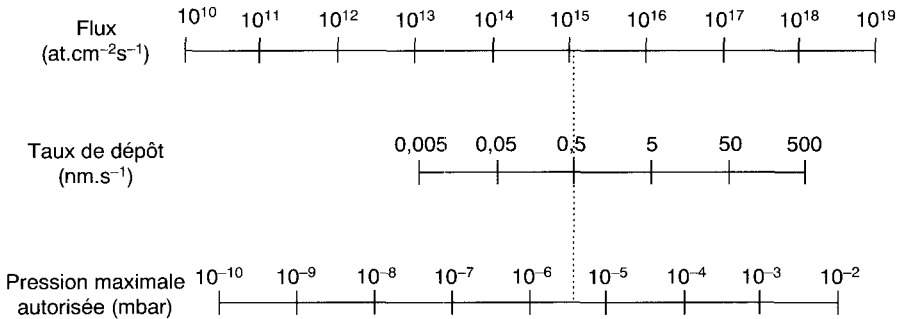


Fig. 6.17. Relation entre flux d'atomes, vitesse de dépôt et pression résiduelle : pour une vitesse de dépôt de 0,5 nm.s⁻¹, le flux arrivant sur le substrat est de 10¹⁵ at.cm⁻².s⁻¹, il faudra atteindre une pression limite avant dépôt d'au moins 10⁻⁶ mbar (d'après Réf.⁽¹³⁾).

3. Introduction de précontraintes mécaniques

3.1. Exemple du grenailage

3.1.1. Apports du grenailage de précontrainte

Le **grenailage de précontrainte** (*shot peening*) est une technique relativement ancienne (peut-être initiée par les taillandiers de Tolède qui martelaient à froid les lames d'épées) développée aux États-Unis à la fin des années vingt. Son efficacité et sa simplicité font qu'elle reste toujours irremplaçable pour de nombreuses applications, en particulier le moteur thermique le plus performant qui ne durera pas plus longtemps que ses ressorts de soupapes dont la durée de vie est directement liée à la qualité du grenailage. Certains éléments d'avions, par exemple les roues, sont obligatoirement grenailés ; il en est de même des ressorts de suspension des voitures de chemin de fer ou des barres de torsion de chars.

Bien que l'objectif de cet ouvrage soit de présenter des aspects de la physique et de l'ingénierie des surfaces qui émergent et évoluent, du laboratoire de recherche vers l'application industrielle, nous avons néanmoins tenu à y faire figurer le grenailage en tant que technique de référence très largement utilisée dans l'industrie et paramétrée par rapport à des repères technologiques. Pour tout nouveau traitement de surface susceptible d'entrer en concurrence avec le grenailage, on pourra s'y référer pour se poser les questions habituelles : le traitement est-il plus performant ? Le traitement est-il moins onéreux ? Le traitement fait-il franchir une limite technologique ?

Le grenailage de précontrainte consiste à projeter des petites billes (acier, fonte, verre, céramique...) à grande vitesse sur les pièces à traiter. La vitesse des billes est de l'ordre de 50 ms^{-1} et chaque impact crée une pression voisine de 1,5 GPa pendant $1 \mu\text{s}$ qui déforme plastiquement le matériau en l'étirant autour du point de choc. Par la répétition de ces impacts, on peut enfermer la pièce dans une « coquille » de contraintes de compression ; l'épaisseur plastifiée est comprise entre 0,1 et 0,25 mm. Le grenailage réduit la taille des aspérités et des rayures et améliore la tenue à la fatigue et à l'usure en petits débattements. C'est la bonne méthode pour annuler ou inverser des contraintes de traction provoquées par certains usinages (rectification) ou obtenues dans des cordons de soudeuse. On traite également des pièces brutes de forge ou de fonderie ; on dit souvent que « le grenailage est le garant de la bonne santé de peau des surfaces ».

3.1.2. Phénomènes induits et paramètres du grenailage

Pendant le grenailage, on considère que se superposent deux phénomènes :

- l'allongement des couches superficielles (pour les matériaux ductiles) ;
- la création de contraintes en sous-couche sous l'effet de la plastification introduite pendant les impacts par les contraintes de Hertz. Pour des matériaux à haute résistance, on obtient le maximum de précontraintes en sous-couche.

Pour obtenir le résultat il faut éviter tout surgrenailage pouvant provoquer des fissures superficielles ; les paramètres sont :

- les caractéristiques des billes (forme, taille, dureté, matériau) ;
- l'« intensité », du grenailage fonction de la vitesse des billes, de l'angle d'impact, de la distance de projection ;
- le taux de recouvrement, fonction de la taille des billes et du temps d'exposition.

Rappelons que la stabilité des contraintes superficielles n'est pas liée aux paramètres de grenailage mais aux caractéristiques du matériau grenailé et à ses conditions de chargement.

Le **taux de recouvrement** est le rapport R (%) entre la surface des impacts et la surface à grenailier ; un observateur expérimenté détecte facilement par observation avec une loupe l'instant à partir duquel les empreintes recouvrent entièrement la surface. Le temps nécessaire pour obtenir ce recouvrement dans des conditions données est appelé temps de base ; si on multiplie ce temps par 2 ou 3, on parle de recouvrement de 200 ou 300 %.

L'**intensité Almen** est un repère technologique mis au point par Almen (General Motors, USA) et universellement adopté. On utilise une éprouvette en acier au carbone (XC65) trempée et revenue, bridée sur un support et exposée au jet de grenaille, au voisinage immédiat des pièces à grenailier. Lorsqu'on libère l'éprouvette de ses brides, elle se déforme car la face grenailée est allongée et on observe une flèche caractéristique appelée flèche Almen.

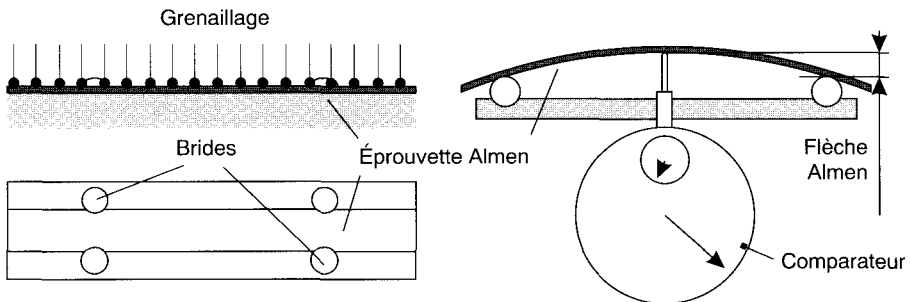


Fig. 6.18. Mesure de la flèche Almen.

Pour obtenir une flèche Almen donnée il faut tracer la **courbe de saturation** ou variation de la flèche Almen en fonction du temps d'exposition.

Au bout d'un temps de grenailage suffisant la flèche n'augmente pratiquement plus. Les normes définissent le **temps de saturation**, t_s , comme le temps d'exposition nécessaire pour obtenir la flèche Almen souhaitée dans des conditions telles que la flèche n'augmente pas de plus de 10 % lorsqu'on expose pendant $2t_s$.

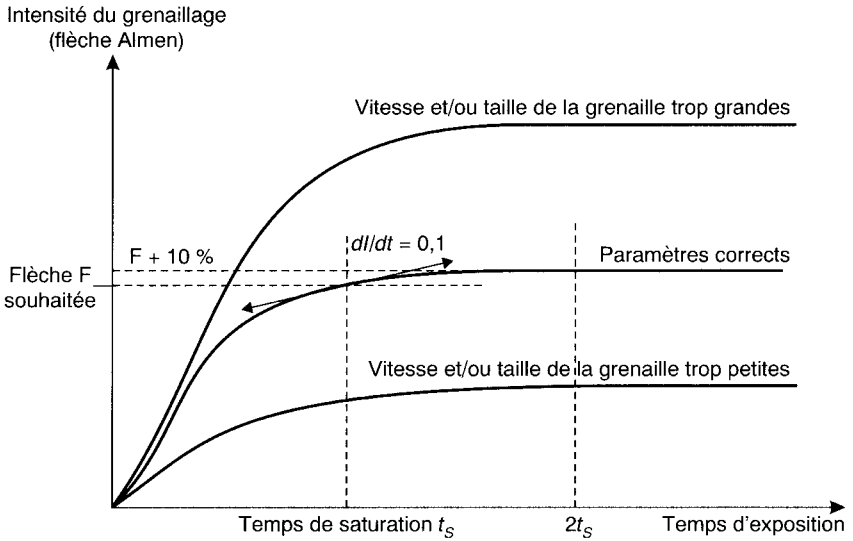


Fig. 6.19. Courbe de saturation et temps de saturation.

L'essai Almen permet de contrôler la reproductibilité d'une opération de grenailage dans des conditions données ; il faut être conscient qu'il n'est valable que dans des conditions bien déterminées appliquées à un matériau donné (remarque valable pour tous les essais technologiques). Deux flèches Almen identiques obtenues dans des conditions différentes ne caractérisent certainement pas le même effet !

3.1.3. Technologie et caractérisation des surfaces grenillées

Le grenailage a le double statut industriel de traitement de surface et de procédé d'usinage ; la grenailleuse est une machine dont l'outil est la grenaille. Une grenailleuse comprend un système de projection de la grenaille (jet, turbine) placé dans une enceinte blindée de protection et un dispositif pour la récupération de la grenaille et son tri éventuel aux fins de recyclage. La turbine confère à la grenaille une vitesse de 50 à 90 ms^{-1} ; dans le cas du jet, la grenaille est véhiculée par de l'eau (cas de billes de verre très fines) et projetée par de l'air comprimé (voie humide) ou projetée directement par l'air comprimé (voie sèche).

Le choix de la nature de la grenaille (acier coulé au carbone-manganèse trempé-revenu, fonte, billes de verre, billes de céramique) est dicté par le souci d'éviter une contamination des surfaces (dégradation de la tenue à la corrosion). La grenaille ne doit pas blesser la surface (les billes cassées ne doivent pas être recyclées).

Sur une surface grenillée, on s'intéresse aux contraintes superficielles, à la rugosité et à l'amélioration apportée à la tenue en fatigue de la pièce ; la figure 2.20 en donne un bon exemple.

Avant de procéder à de coûteux essais de fatigue il faut s'assurer de l'absence de fissures et de replis. Sur de l'acier ces défauts dépendent de la nuance et de l'usinage avant grenillage : formation de fissures courtes (10 μm) pour des taux de recouvrement de 125 à 150 %, formation de fissures longues pour 300 %. L'exemple de la section 1 du chapitre 7 illustre ces aspects.

Le galetage est un procédé dérivé qui consiste à faire rouler un galet qui écrase la surface à traiter. Le résultat dépend de la force de contact, des différences de dureté entre galet et surface et de la vitesse d'avance ; cette vitesse est limitée par la formation d'une « vague » de matière qui précède le galet. Par galetage on peut traiter une profondeur plus importante que par grenillage ; en pratique, ce procédé est essentiellement appliqué au traitement des congés de raccordement des vilebrequins de moteurs thermiques.

3.2. Exemple du choc laser

À l'aide de lasers pulsés, on envoie sur la surface des impulsions de forte énergie (quelques dizaines de joules) pendant des temps très courts, de l'ordre de quelques nanosecondes (voir Fig. 6.7). Ainsi que nous l'avons vu, des densités de puissance supérieures au $\text{GW}\cdot\text{cm}^{-2}$ conduisent à la vaporisation et à la formation d'un plasma. Ce plasma est caractérisé par une haute pression pouvant atteindre 5 GPa et par une température superficielle très élevée (10 000 K), sa détente brutale génère une onde de choc à la surface du matériau.

La possibilité de créer de telles ondes de choc a été montrée un peu avant 1970 mais il est apparu très vite que le transfert d'énergie du plasma vers la surface ne peut être suffisant qu'au prix d'un confinement du plasma qui en retarde l'expansion (brevets du Batelle Institute en 1973 et en 1983). Ces techniques rejoignent les recherches sur l'emploi des lasers pour la maîtrise de la fusion thermonucléaire.

En confinant le plasma on augmente la pression d'un facteur 10 et on double le temps de maintien. Le milieu confinant peut être du verre ou de l'eau. Divers travaux montrent la faisabilité de la méthode à condition de disposer de lasers développant au moins 100 J en 30 ns avec une fréquence de répétition du $\text{Hz}^{(15)(16)(17)}$. Sur des alliages d'aluminium moulés on obtient (laser verre dopé néodyme à 1,06 μm de longueur d'onde, impulsions de 2×80 J pendant

(15) Fournier J., *Génération d'ondes de choc par laser pulsé de forte énergie. Applications mécaniques et métallurgiques*, Thèse, École Polytechnique (1989).

(16) Fournier J., Le Choc laser : un traitement de surface concurrent futur du galetage et du grenillage, *Trait. Therm.* **239** (1990) 27-31.

(17) Peyre P., Merrien P. *et al.*, Renforcement d'alliages d'aluminium moulés par onde de choc laser, *Matér. Techn.* **6-7** (1993) 7-12.

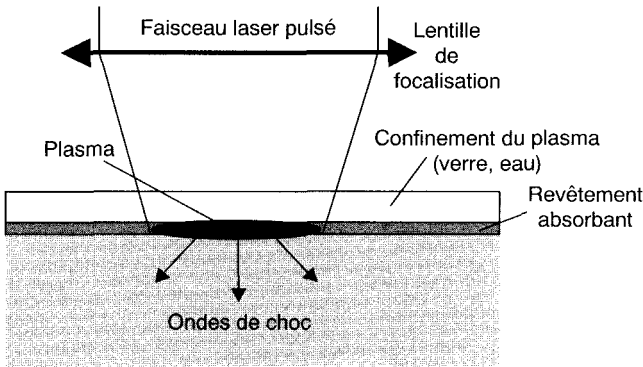


Fig. 6.20. Choc laser sous plasma confiné.

25-30 ns) des niveaux de contraintes moins élevés qu'avec le grenailage mais affectant des profondeurs plus importantes (1,5 à 2 mm) en dégradant beaucoup moins l'état de surface. En fatigue, on obtient des résultats légèrement supérieurs à ceux obtenus sur les surfaces grenillées.

Cette technique de « grenailage photonique » a été expérimentée en aviation pour le renforcement de trous de rivets et pour l'amélioration de la tenue à la fatigue d'aubes et de disques de turbines⁽¹⁸⁾ ; on peut également l'utiliser pour « effacer » un défaut par densification de la surface.

Le choc laser est une technique qui mérite de retenir notre attention car son développement suivra celui des lasers (dont le coût est, pour l'instant, trop élevé) et la maîtrise des méthodes de confinement du plasma. Il pourrait se présenter comme un moyen de traitement, contrôlable par informatique, plus pratique à intégrer dans un atelier flexible qu'une cabine de grenailage, même robotisée. On peut espérer un gain au profit de la stabilité des contraintes de surface.

4. Réalisation de couches minces par PVD et CVD

PVD (*physical vapour deposition*) et **CVD** (*chemical vapour deposition*) désignent les dépôts de couches minces obtenus par des vapeurs formées à partir de processus mettant en jeu respectivement des phénomènes physiques ou chimiques. À l'intérieur de ces deux classes de procédés, les classifications ont souvent une grande part d'arbitraire. Ce sera essentiellement l'énergie des particules vaporisées qui fera la différence. Si l'énergie est faible, les particules sont rapidement thermalisées sur la surface et n'ont donc pas le temps de diffuser. En conséquence, la croissance sera souvent hétérogène.

(18) Jeandin M., Traitements de surface par laser de puissance : influence de l'état de surface sur les propriétés des matériaux traités en particulier ceux pour l'aéronautique, *Matér. Techn.* **1-2** (1996) 9-19.

4.1. Dépôt physique en phase vapeur

Les dépôts physiques en phase vapeur sont essentiellement :

Les dépôts par évaporation thermique – ET

Le matériau à évaporer est chauffé dans un creuset par effet Joule ou par un canon à électrons. C'est un des modes les plus courants de dépôt métallique⁽¹⁹⁾. Il assure pour la plupart des métaux usuels un bon taux d'évaporation dans des vides conventionnels : on l'utilise pour les optiques (miroirs), les couches de protection, les matériaux pour l'électronique. Une variante en est l'épitaxie par jets moléculaires ou **MBE** (*molecular beam epitaxy*) qui se pratique sous ultravide⁽²⁰⁾. Le matériau à évaporer sort de cellules d'effusion du type « cellule de Knudsen ».

Le terme jets moléculaires ne veut pas dire qu'on évapore des molécules mais que le jet de matière se fait dans un régime dit moléculaire où le libre parcours moyen des molécules ou des atomes de la phase gazeuse est tel qu'ils ont peu de chances de subir de collisions avant de rejoindre le substrat.

C'est une évaporation très propre et très uniforme fréquemment utilisée, notamment dans le domaine des semi-conducteurs où les impuretés sont désastreuses pour les propriétés de transport (élaboration de dispositifs, notamment avec les III-V). La littérature fournit des abréviations diverses pour les méthodes de dépôts de vapeurs physiques. On peut citer l'**ALE** (*atomic layer epitaxy*) qui suppose que le faisceau moléculaire soit haché par des caches rotatifs (voir Réf.⁽²⁰⁾). À chaque alternance, on dépose une monocouche (environ 10^{15} at/cm²) et pendant le passage du cache on laisse le temps au matériau déposé de diffuser sur la surface. Existente aussi l'**AMBE** (*accelerated MBE*)⁽²¹⁾ et l'**IVD** (*ionized vapour deposition*) deux techniques pour lesquelles le flux de vapeur est partiellement ionisé sous l'impact d'un faisceau d'électrons auxiliaire et où les espèces vaporisées sont accélérées grâce à une polarisation du substrat. Enfin citons l'**ICBD** (*ionized cluster beam deposition*) qui s'emploie par dépôt directe des agrégats.

Les dépôts par pulvérisation cathodique – PC

Cette technique appelée souvent *sputtering* repose sur les principes de la pulvérisation décrits au chapitre 5, section 6.4.1. La référence⁽²²⁾ contient un grand

(19) Bunshah R.F., *Deposition technologies for Films and Coatings* (Noyes Pub. Park Ridge, N.J. 1982).

(20) Chatillon C. et Massies J., Practical Aspects of Molecular Beam Epitaxy, *Mater. Sci. For.* **59/60** (1990) 229-286.

(21) *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*, E.H.C. Parker, Ed., (Plenum, New York, 1986).

(22) Richardt A. et Durand A.M., *Les Interactions ions énergétiques-solides* (Éditions In-Fine, Paris, 1997).

nombre de détails sur le fonctionnement de la pulvérisation cathodique et notamment sur la technologie des sources. La pulvérisation cathodique consiste à évaporer des matériaux qui se trouvent sous forme de cibles de quelques centimètres carrés. Un porte-cible peut contenir plusieurs cibles différentes qu'on peut faire tourner pour évaporer plusieurs matériaux successivement. Cette technique se prête très bien à l'évaporation des métaux, à un degré moindre qu'à celle des alliages. En effet, la pulvérisation n'est pas un phénomène qui conserve la stœchiométrie puisque le rendement de pulvérisation dépend du numéro atomique. La coévaporation n'est pas facile car elle demande au moins deux sources. Un des grands inconvénients de la pulvérisation cathodique peut résider dans son prix de revient. Les cibles sont onéreuses et peuvent représenter une immobilisation de capital importante. Il est en effet très rare que tout le métal d'une cible finisse par être évaporé. Parmi les avantages, il faut signaler un fort taux d'évaporation qui permet d'obtenir des vitesses de dépôts importantes. La qualité cristallographique dépendra d'un compromis entre énergie, vitesse de dépôt, qualité du substrat sur lequel est fait le dépôt... On observera très souvent des croissances dites colonnaires. En général, les sources sont du type « magnétron » : un champ magnétique permet d'augmenter la longueur des trajectoires des ions du gaz environnant et donc de faire croître énormément la probabilité des collisions. C'est d'ailleurs sur le même principe que fonctionnent les jauges à ionisation qui sont utilisées pour mesurer le vide.

Il existe d'autres versions de la pulvérisation cathodique. **L'IBS** (*ion beam sputtering*) est une méthode où la source d'ions est une source Kaufman telle celle décrite pour les implanteurs ioniques, travaillant avec des énergies de l'ordre du keV. L'IBS ne permet pas des taux d'évaporation très grands mais la qualité cristallographique est souvent excellente. On peut lui reprocher son prix de revient car, outre les cibles, le remplacement de la grille de la source Kaufman est fréquemment nécessaire. Il est souvent délicat de stabiliser le faisceau d'ions dans cette configuration. **L'IBAD** (*ion beam assisted deposition*) est une méthode hybride réunissant IBS et évaporation thermique. On peut aussi utiliser une simple décharge corona qui revient à imposer une haute tension entre le matériau à déposer et le substrat dans un vide de quelques mbar obtenu en pompant directement l'atmosphère. C'est un procédé rapide mais qui ne fournit pas des couches de très bonne qualité.

Les applications industrielles de la pulvérisation cathodique sont extrêmement nombreuses : industrie automobile, recouvrement de vitrages, élaboration de dispositifs à base de multicouches métalliques. Cette méthode se justifie totalement si on évapore toujours les mêmes éléments, ou si on a besoin d'un taux d'évaporation élevé, par exemple pour avoir des épaisseurs de l'ordre du micromètre. La propreté du procédé garantit des couches très pures.

4.2. Dépôt chimique en phase vapeur – CVD

La CVD est basée sur des réactions chimiques qui interviennent sur le substrat chauffé entre plusieurs gaz réactifs. En général, le gaz porteur de l'atome à déposer

est décomposé. Ce gaz est souvent mélangé à un gaz vecteur qui peut d'ailleurs être actif dans le processus. Au chapitre 7, section 4, on donnera un exemple de couches de diamant obtenues par CVD. La **MOCVD** (*metal organic CVD*) fait intervenir des organo-métalliques ou des hydrures. L'avantage de la MOCVD est de pouvoir recouvrir des substrats ayant des formes géométriques complexes. Cette méthode présente cependant des inconvénients qui tendent à devenir rédhibitoires : les gaz utilisés sont souvent toxiques ou inflammables. Le précurseur organique devra être élaboré judicieusement pour avoir une bonne tension de vapeur. On peut utiliser des variantes de la MOCVD autorisant la suppression du chauffage du substrat en fournissant aux atomes ou molécules l'énergie qui leur permettra de diffuser à sa surface : il s'agit des **LA-**, **PE-** ou **PA-CVD** (*laser assisted, plasma enhanced* ou *plasma assisted CVD*)⁽²³⁾.

5. Essai de comparaison des méthodes

5.1. Les paramètres physiques

Plusieurs paramètres peuvent entrer en jeu quand on cherche la meilleure méthode de dépôt sur un substrat donné. Citons parmi les plus importants le vide requis, le taux de déposition, l'énergie des molécules déposées, la nécessité de contrôler l'évaporation simultanée de plusieurs éléments, celle de contrôler la température du substrat. Cette dernière condition est certainement la plus facile à réaliser. Le tableau 6.I donne une évaluation des méthodes de dépôt au regard de plusieurs de ces paramètres.

Tableau 6.I. Estimation de quelques paramètres de dépôts pour les méthodes CVD et PVD. UHV signifie ultravide, VC, vide conventionnel.

Méthodes	Énergie (eV)	Vide	Contrôle multi-élément	Dépôt (nm/s)	Gaz réactifs > 10 mbar
AMBE	0,1 – 100	UHV	moyen	0,3	non
ALE	0,1	UHV	moyen	0,1	non
CVD	0,1	VC	moyen	2	oui
ET	0,1	VC	difficile	2	non
IBAD	0,1 – 1 000	VC	difficile	1	non
IBS	20 – 200	UHV	difficile	0,01	non
MBE	0,1	UHV	moyen	0,3	non
MOCVD	0,1	UHV	moyen	1	oui
PECVD	0,1 – 500	VC	moyen	2	oui
PC	1 – 1 000	VC	facile	1	non
PLD	1 – 1 000	VC	facile	1	oui

(23) Ricard A., *Plasmas réactifs* (Société française du vide, Paris, 1995).

L'énergie des particules déposées est un facteur important : si cette énergie est faible (inférieure à quelques eV) les particules ne diffusent pas sur la surface et on tend à favoriser la croissance par îlots. Par ailleurs, il y a peu de réaction chimique avec le substrat et l'adhésion est souvent mauvaise. Mais si l'énergie est trop forte (supérieure à quelques dizaines d'eV), on peut pulvériser la couche déjà formée ou créer des défauts d'implantation. La pulvérisation cathodique et l'ablation laser sont certainement les méthodes les plus efficaces au regard de ce paramètre. Du point de vue de la possibilité d'avoir le dépôt de plusieurs éléments différents (soit simultanément, soit consécutivement), ces deux méthodes sont également très bonnes.

5.2. Les paramètres pratiques

Parmi les paramètres pratiques, on peut citer les possibilités d'obtenir des épitaxies souvent couplées à celles d'avoir des hétérostructures, les taux de dépôts importants, les basses températures de substrats (cas des polymères), le recouvrement de grandes surfaces, l'adhésion, le prix de revient de l'appareil.

Ce sont évidemment les méthodes qui ne requièrent qu'un vide conventionnel qui sont les plus avantageuses en termes de prix de revient et cela avantage l'évaporation thermique. Dans le cas de l'ablation laser, il ne faut pas oublier le coût du laser excimère, pour la pulvérisation celui des cibles et dans le cas des CVD il ne faut surtout pas négliger les surcoûts induits par le traitement des gaz émis et les mesures de sécurité.

Tableau 6.II. Comparaison de quelques paramètres pratiques.

Méthodes	Épitaxie	Taux élevé	Basses T	Aires	Adhésion
AMBE	oui		oui		oui
CVD		oui		oui	
ET		oui	oui	oui	
MBE	oui			oui	
MOCVD	oui	oui		oui	
PECVD	moyen	oui	oui		oui
PC			oui	oui	oui
PLD	oui		oui		oui

5.3. Les matériaux déposés

Tableau 6.III. Matériaux qu'on peut déposer en fonction de la technique utilisée.

Matériaux Techniques	AMBE	CVD	ET	MBE	MOCVD	PC	PECVD	PVD
Borures		oui				oui		oui
Carbures		oui		oui		oui		oui
Fluorures	oui		oui	oui		oui		oui
Nitrures		oui				oui		oui
Oxydes		oui	oui			oui		oui
Semi-conduct.	oui			oui	oui		oui	oui
Siliciures		oui			oui	oui	oui	oui
Sulfures		oui				oui		oui
Supra HTc						oui		oui

Dans le tableau 6.III sont regroupées les potentialités de plusieurs méthodes de dépôts en fonction de la nature des matériaux à déposer. Il va de soi que toutes les méthodes permettent d'évaporer les métaux.

6. Réalisation de multicouches

Les matériaux en multicouches font actuellement l'objet de développements considérables⁽²⁴⁾. Ils sont utilisés pour réaliser, d'une part, des optiques pour les rayons X et, d'autre part, des dispositifs (semi-conducteurs, matériaux magnétiques...). Les multicouches sont le plus souvent obtenues par pulvérisation cathodique, mais lorsque la qualité de l'épitaxie doit être parfaite, la MBE est préférée.

Une multicouche est une structure complexe qui suppose d'abord un substrat rigide : le verre et le silicium sont les substrats les plus utilisés, l'un comme l'autre peuvent être très plats et exempts de rugosité. Par ailleurs, le verre est transparent ce qui pourra avoir des avantages dans le domaine de l'optique et le silicium est un support pour lequel les problèmes d'intégration et de miniaturisation sont bien maîtrisés. Au-dessus du substrat, on dépose très souvent une **couche tampon** (*buffer layer*) qui servira de couche d'amorçage de l'épitaxie et de croissance correcte. On choisit en général un métal qui mouille le verre ou le silicium aussi bien que possible et qui recristallise bien à température modérée. Le fer, le cobalt ou le palladium sont souvent utilisés. Ensuite, on peut procéder au

(24) *Metallic Multilayers*, Chamberod A. et Hillairet J., Eds. (Trans. Tech. Publications, Zurich, 1989).

dépôt des couches actives proprement dites, et terminer par une couche de protection contre l'oxydation, en déposant soit un métal peu oxydable, soit un nitrure. Il faut évidemment veiller à ce que les contraintes induites par le matériau de protection ne détruisent pas l'ordonnement savant de l'architecture sous-jacente. Comme déjà signalé, le nombre d'éléments à déposer doit souvent être limité. Citons en exemple un matériau en multicouche développé pour faire des capteurs magnétiques de position basés sur la magnétorésistance géante*. Le support est en silicium pour pouvoir placer les électrodes qui mesureront la magnétorésistance, une couche tampon en fer peut à la fois permettre l'épitaxie de la multicouche Co-Cu, et servir de couche de détection de l'orientation des champs magnétiques. La multicouche Co-Cu sert à induire la magnétorésistance sous forme d'une couche antiferromagnétique artificielle. Au-dessus, une nouvelle couche de fer sert de nouveau de couche de détection et de couche tampon pour le matériau de protection. Un tel dispositif sert de détecteur de rotation sans contact (précision 1 à 3 degrés d'angle).

* Collaboration IPCMS, Siemens, Selet Sensors et Sorep. Contrat Brite-Euram « SENSORS » BREU 7863, Contactless position sensors based on new GMR multilayer materials.

« Continue, n'exerce pas seulement ton art,
mais pénètre dans son intimité. »

Ludwig van Beethoven

Dans ce dernier chapitre nous nous proposons d'examiner quelques exemples d'ingénierie des surfaces, pris dans des domaines très variés, et la mise en œuvre des analyses associées.

1. Traitements de surface des ressorts de soupapes

Domaines abordés

- Traitements de surface :
Grenaillage d'aciers avec blocage à chaud.
- Analyses :
Mesure de contraintes par diffraction de rayons X, observations au MEB.

Les ressorts de soupapes* sont des organes sollicités en permanence entre une charge minimale qui assure la fermeture et une charge maximale lors de l'ouverture. La géométrie du ressort est calculée de manière à ce que la charge maximale de service n'introduise pas de déformations plastiques irréversibles. Ce sont donc le diamètre du fil et le diamètre d'enroulement, mais également le matériau qui vont définir les charges d'utilisation des ressorts. Ces ressorts travaillent à des températures supérieures à 80 °C en milieu non corrosif. Le bon fonctionnement du moteur implique une bonne stabilité des caractéristiques mécaniques du ressort. Les aciers les plus utilisés dans ce domaine sont des aciers à hautes performances au chrome-silicium et au chrome-vanadium.

* Étude effectuée en collaboration avec les sociétés ISRI France et PSA.

La tendance actuelle est d'utiliser plusieurs soupapes d'admission et d'échappement par cylindre, mais les moteurs étant installés transversalement dans les véhicules, la place est limitée et il faut réduire le diamètre en augmentant la course des soupapes ; les sollicitations augmentent. Dans le but de réduire toujours plus cet encombrement et le poids embarqué, les ressorts sont calculés avec le maximum de précision. Pour assurer les performances mécaniques et leur stabilité en service il est indispensable de maîtriser les différentes étapes du procédé de fabrication. Les traitements mécaniques des ressorts doivent maximiser les caractéristiques mécaniques du produit tout en minimisant l'influence du couplage fatigue-fluage pour assurer une durée de vie suffisante.

La qualité des aciers est actuellement optimisée et les améliorations essentielles ne peuvent être obtenues qu'au niveau de l'association gamme de fabrication/traitements de surface.

Le ressort en service est principalement sollicité en torsion, d'où le cisaillement montré sur la figure 7.1.

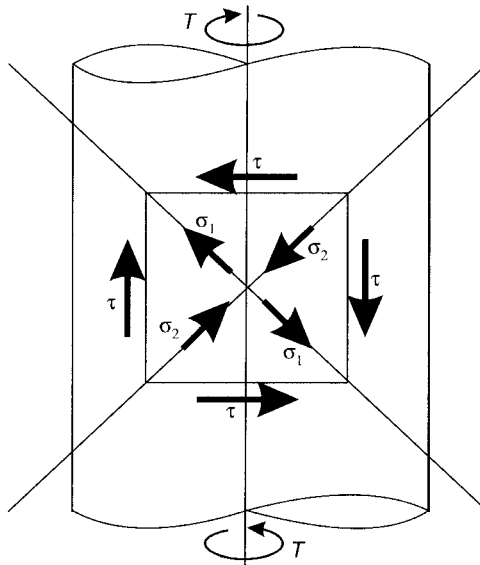


Fig. 7.1. Répartition des contraintes dans un fil soumis à un moment de torsion T .

Il en résulte que les contraintes maximales se situent sur le diamètre intérieur d'enroulement. En exprimant le tenseur des contraintes dans le fil soumis à la torsion, il apparaît dans le repère principal des directions sollicitées en traction et en compression. Il est important que la surface externe reste comprimée en service pour augmenter la durée de vie des ressorts en évitant l'amorçage de fissures et leur propagation.

1.1. Fabrication des ressorts et traitements de surface

Les étapes de fabrication d'un ressort sont l'**enroulage** qui permet d'obtenir la raideur et les dimensions du ressort, le **détensionnement**, traitement thermique qui permet d'atténuer les contraintes résiduelles d'enroulement et le **meulage** qui permet d'obtenir des faces d'appui perpendiculaires à l'axe du ressort.

Le grenailage de précontrainte est réalisé par projection de billes d'acier de 0,6 mm ; les ressorts sont grenailés en vrac (grenailage au tonneau) ou individuellement (en ligne). Les paramètres sont le diamètre, la vitesse et la dureté des billes ainsi que le temps d'exposition qui détermine le recouvrement des impacts. On contrôle les opérations de grenailage à l'aide d'éprouvettes Almen et un examen de la surface au microscope électronique à balayage (MEB) peut permettre la détection de défauts superficiels liés à des conditions excessives.

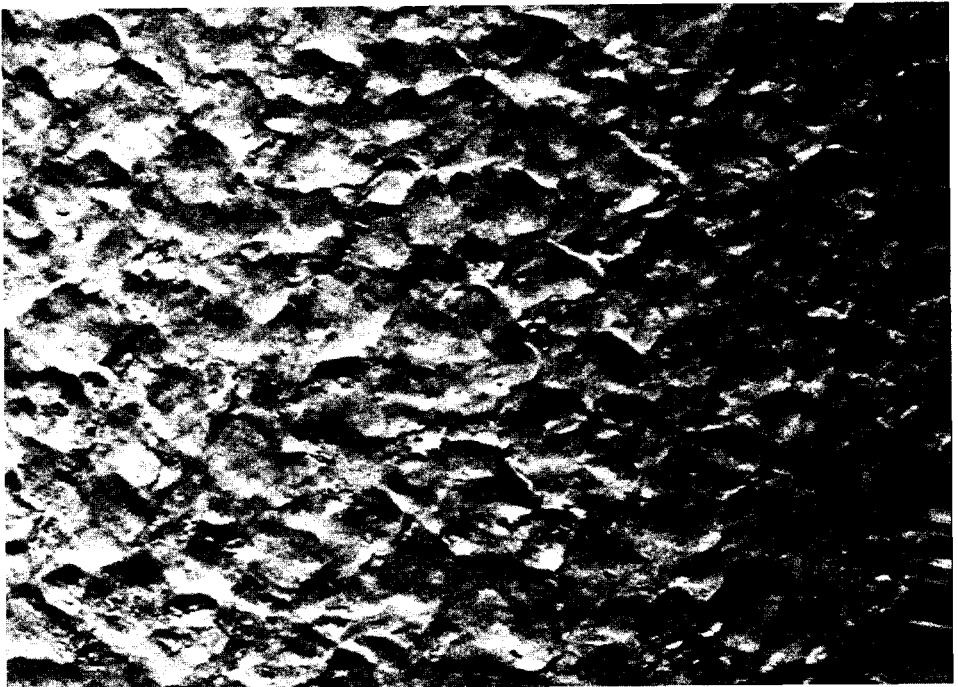


Fig. 7.2. Recouvrement convenable des impacts de grenailage (observation au MEB).

Après grenailage, les ressorts subissent un **blocage à chaud**. Cette opération consiste à chauffer les ressorts à une température inférieure à 250 °C puis à les mettre en compression pendant quelques secondes. Cette opération provoque le fluage primaire du métal et assure la stabilité à long terme des dimensions des ressorts ; elle génère également des contraintes résiduelles intéressantes.

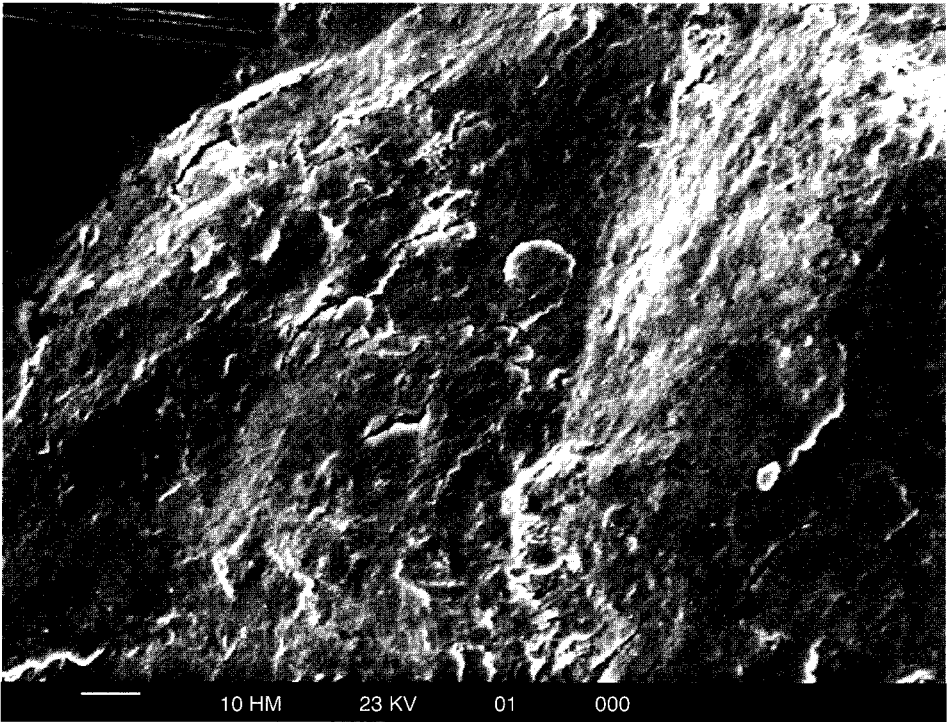


Fig. 7.3. Surgrenailage amenant la formation de défauts superficiels : replis, fissures... (observation au MEB).

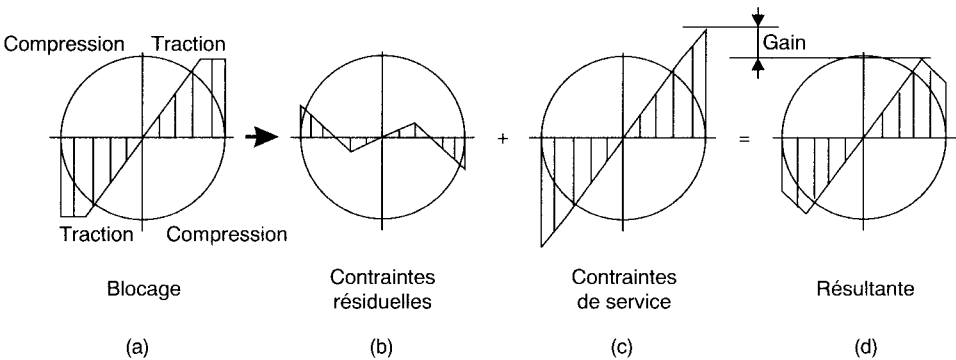


Fig. 7.4. Répartition des contraintes dans une section de spire. Le ressort, préalablement grenailé, est soumis au blocage à chaud (a) pendant lequel on dépasse la limite d'élasticité en surface. Comme la température de blocage n'est pas suffisante pour provoquer la relaxation des contraintes de grenailage on se retrouve après le blocage avec des contraintes résiduelles de compression selon le diagramme représenté en (b). Ces contraintes se déduisent des contraintes de service (c).

1.2. Mesure des contraintes superficielles

Les contraintes superficielles sont mesurées⁽¹⁾ par diffraction de rayons X (loi des $\sin^2\Psi$) à l'aide de la radiation $K\alpha$ du chrome (plans {211}, $2\theta = 156^\circ$). Étant donné la forme hélicoïdale des ressorts on peut effectuer les mesures sur un prélèvement d'un quart de spire (il n'y a pas de relaxation significative lors du découpage). Le diamètre des spires étant de 4 mm, il faut utiliser un faisceau fin de 1 mm et bien repérer le point mesuré (utilisation d'un laser de pointage).

Les spectres de diffraction sont mesurés pour sept valeurs de l'angle Ψ comprises entre -45° et $+45^\circ$.

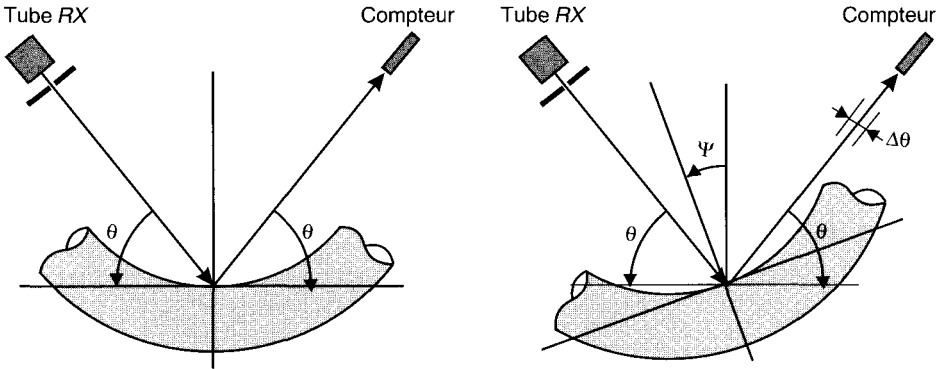


Fig. 7.5. Principe de la mesure et définition de l'angle Ψ .

Les contraintes peuvent être mesurées dans le sens « long » du fil (cas de la figure), dans le sens « travers » ou pour toute direction intermédiaire, le porte-échantillon étant orientable. La largeur des pics, liée aux microdéformations provoquées par l'érouissage, est de 3 à 4° . Dans le sens « long » et dans le sens « travers » les raies sont symétriques, elles sont asymétriques dans les autres directions et, par conséquent, il faut utiliser un faisceau X cylindrique. On balaye un angle $\Delta\theta$ de 6° afin d'enregistrer la base des raies. Avec un compteur à scintillation, il faut quatre heures pour déterminer une contrainte ; ce temps peut être réduit par l'emploi d'un compteur linéaire.

Pour déterminer le profil des contraintes en profondeur, on enlève des couches successives par dissolution dans l'acide nitrique dilué.

(1) Krier J., Mille P. et Cornet A., Caractérisation par diffraction X des contraintes résiduelles de grenailage de précontrainte en vue d'augmenter la fiabilité mécanique des ressorts hélicoïdaux, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 475-480.

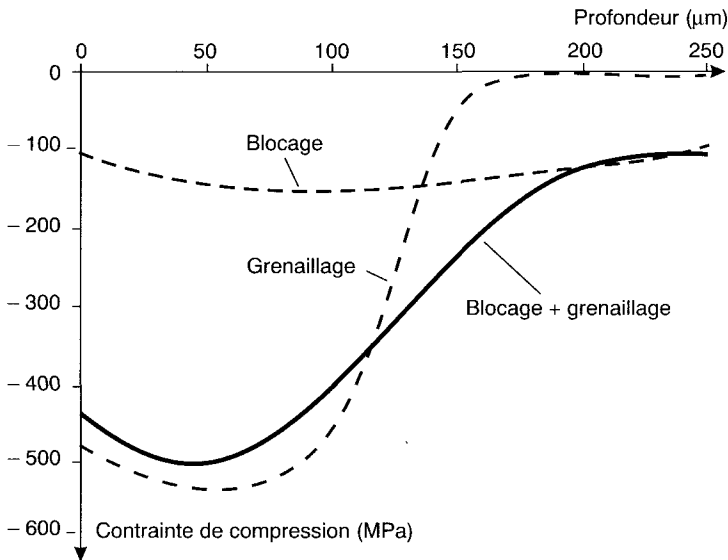


Fig. 7.6. Répartition des contraintes en profondeur : on remarque que le blocage n'altère pratiquement pas les contraintes de grenailage mais permet d'obtenir un gradient moins abrupt.

Quand on mesure les contraintes dans toutes les directions entre le sens « long » et le sens « travers », on peut en donner une représentation sous forme « polaire ». On peut effectuer un grenailage des ressorts sous une prédéformation de l'ordre de grandeur de la déformation en service ; les fibres à 45° sont grenillées sous tension alors que celles à 135° le sont sous compression.

Après décharge, on obtient une augmentation significative des contraintes superficielles de compression pour les fibres tendues en service et une diminution pour les directions comprimées. La courbe polaire montre une répartition en « haricot » (Fig. 7.7).

Cette technique nécessite des adaptations du grenailage comme une réduction de la taille des billes (0,4 mm) qui doivent passer entre les spires. Lu et Flavenot⁽²⁾ ont montré, dans le cas de ressorts à lames prédéformés avant grenailage, que la durée de vie peut être augmentée, à charge de service égale, d'un facteur 10. Le surcoût réserve, pour l'instant, cette technique aux prototypes et à la compétition automobile.

(2) Lu J. et Flavenot J.F., *Influence des conditions de chargement et de grenailage sur les contraintes résiduelles introduites dans les ressorts à lames grenillées sous contrainte*, 10^e conférence sur le grenailage de précontrainte, 1986 (CETIM, 1986).

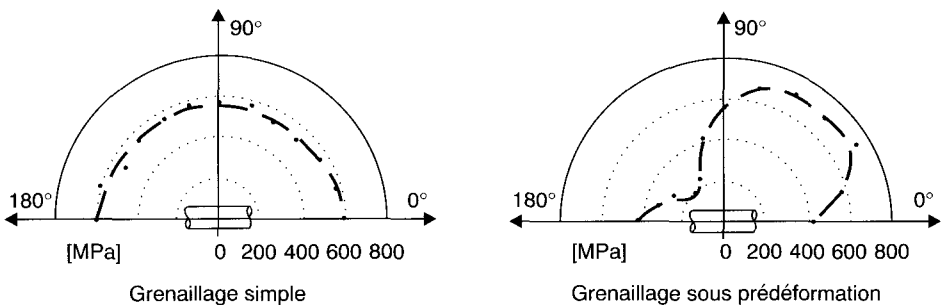


Fig. 7.7. Représentation polaire des contraintes superficielles dans le cas d'un grenailage simple et dans celui d'un grenailage de ressort prédéformé.

En conclusion, bien que l'exemple présenté concerne les ressorts de soupapes pour moteurs thermiques, le grenailage est un procédé de choix pour introduire des contraintes superficielles dans tous les types de ressorts : suspension de voitures de chemin de fer, barres de torsion...

Les rayons X sont bien adaptés pour déterminer les contraintes superficielles et sont les partenaires de la mise au point des procédés de grenailage : étude des paramètres de grenailage, effet du diamètre des billes, effet de la dureté relative bille/ressort...

Ce n'est que lorsque les rayons X ont apporté toutes les réponses au niveau des contraintes superficielles qu'on peut envisager de passer aux essais de fatigue.

2. Quelques traitements de surface de biomatériaux

Domaines abordés

- Traitements de surface :
Implantation ionique,
Dépôts sous plasma froid,
Nitruration CVD assistée plasma avec diffusion.
- Analyses :
Essais de fatigue accélérés.

Les biomatériaux utilisés comme implants en chirurgie ostéo-articulaire se dégradent comme toutes les pièces mécaniques : corrosion, usure et frottement, amorçage de fissures de fatigue ; la biocompatibilité des matériaux est également une propriété de surface. Les métallurgistes ont mis au point des matériaux très sophistiqués : aciers inoxydables à bas carbone et faible niveau d'inclusions (316L), alliages de titane (TA6V ou Ti-Al-Fe)... mais les sollicitations auxquelles sont soumis les implants sont très complexes.

Considérons, par exemple, le cas d'une prothèse totale de hanche ; le biomatériau doit permettre de satisfaire les conditions suivantes :

- limite d'élasticité et surtout limite de fatigue élevées,
- excellente biocompatibilité, en particulier au niveau de la queue de prothèse dans le cas d'une fixation sans « ciment » (polymère),
- excellente tenue à l'usure-frottement au niveau de la tête de prothèse en contact avec le cotyle en polyéthylène.

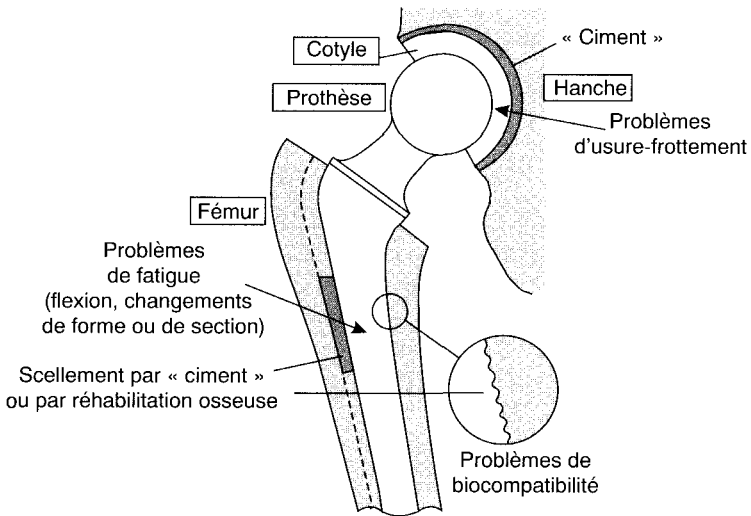


Fig. 7.8. Conditions auxquelles doit satisfaire une prothèse de hanche.

Dans le cas d'un alliage de titane, on sait que la limite de fatigue est élevée, la biocompatibilité bonne, surtout si on fait appel aux alliages Ti-Al-Fe, mais la tenue à l'usure-frottement est désastreuse et il faut utiliser une tête rapportée en alumine. Les problèmes sont les mêmes avec les aciers inoxydables qui, de plus, contiennent du nickel. D'autres matériaux comme les stellites coulés conviennent au niveau du frottement mais sont moins performants au niveau des caractéristiques mécaniques...

Les traitements de surface permettent de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux déjà performants dans d'autres domaines ; ainsi on peut envisager :

- de relever encore plus la limite de fatigue de manière à disposer d'une marge de sécurité permettant de réduire la section des implants ou d'accepter d'autres conceptions introduisant, par exemple, des coefficients de concentration de contraintes,
- d'améliorer la biocompatibilité,
- de permettre une bonne tenue à l'usure-frottement.

Le choix des traitements ne peut être fait que lorsqu'on connaît parfaitement les mécanismes de dégradation. Par exemple, dans le cas de l'usure-frottement d'une prothèse de hanche, il faut considérer le mécanisme d'usure abrasive à trois corps en raison de la présence des produits de dégradation du métal qui viennent s'enchâsser à la surface du polyéthylène. On est alors dans les conditions d'un frottement métal sur débris métalliques plus ou moins oxydés et il faut rechercher un traitement de surface du métal amenant une grande dureté superficielle.

Nous présentons ici quelques traitements de surface* qui peuvent être considérés comme des outils du concepteur de prothèses :

- amélioration de la limite de fatigue : implantation ionique,
- amélioration de la biocompatibilité : dépôts sous plasma froid,
- amélioration de l'usure-frottement : nitruration CVD assistée plasma avec diffusion.

Appliquer des traitements de surface n'a de sens que lorsqu'on a choisi convenablement le matériau de base.

2.1. Implantation ionique

La technique d'implantation ionique, bien connue dans le domaine des matériaux semi-conducteurs peut permettre, si les conditions de traitement sont convenables, une amélioration des propriétés mécaniques d'alliages tels que les aciers inoxydables ou de titane⁽³⁾. Le matériel classique mis en œuvre est conséquent et fait appel, entre autres, à un tri des éléments implantés par séparation magnétique ; on peut aussi utiliser des dispositifs sans séparation de masse auxquels nous réservons le terme d'incrusteurs ioniques.

L'élément essentiel est la source d'ions qui peut être une simple source à décharge luminescente ou une source de type Kaufman :

- source à décharge luminescente : utilisation possible de gaz corrosifs, énergie 0-60 keV, courant de faisceau 0-600 μ A, taille du faisceau 1 cm² ;
- source Kaufman : tous les éléments peuvent être obtenus à partir de gaz non corrosifs, énergie 50-60 keV, courant de faisceau 5-8 mA, taille du faisceau 15 cm².

* Travail collectif effectué dans le cadre d'un contrat BRITE-EURAM associant le LMCM de l'École nationale supérieure des arts et industries de Strasbourg, le laboratoire d'Étude et Développement des biomatériaux de Strasbourg, le laboratoire PHASE du CNRS de Strasbourg, l'université et l'école des Mines de Nancy, l'université de Braunschweig (Allemagne) et l'université de Porto (Portugal).

(3) Mille P., *Comportement mécanique et métallurgique de l'alliage de titane TA6V dans le domaine de la fatigue à grand nombre de cycles – Étude de modifications de surface et application à l'amorçage de fissures*, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1987).

Dans les deux cas, on peut balayer une longueur de l'ordre de 10 cm par oscillation de la source, dans l'autre direction la course du porte-échantillon présente une longueur utile de 40 à 50 cm ; dans tous les cas il est possible de traiter des pièces de la taille des implants. Pour certaines pièces, queues de prothèses de hanche par exemple, il est possible d'utiliser un porte-échantillon tournant permettant de traiter toutes les faces. Le coût d'un incrusteur est très inférieur à celui d'un implanteur classique (2 à 5 fois moindre).

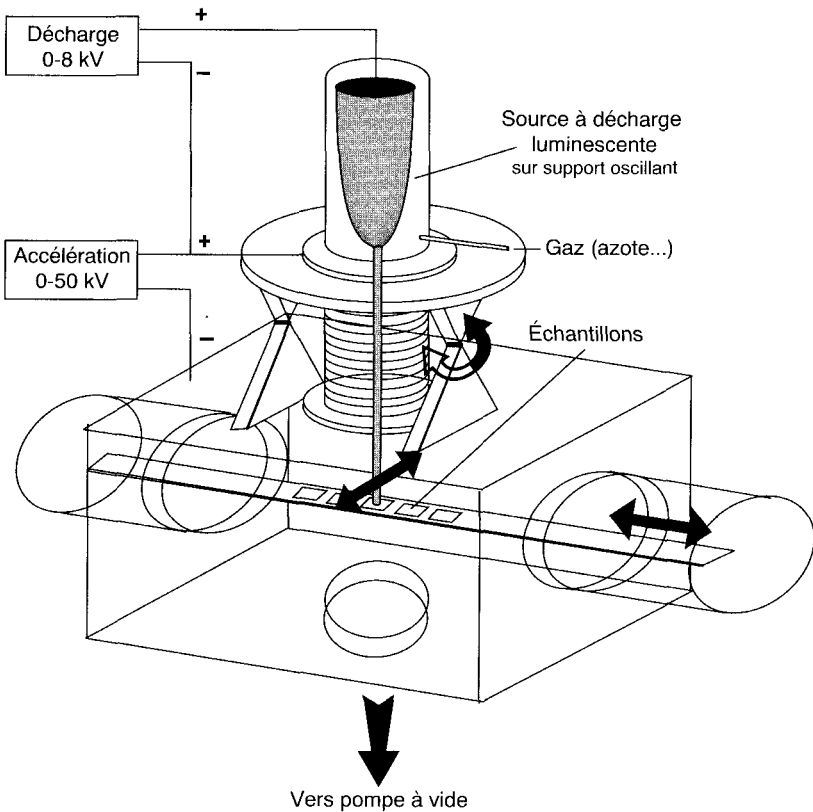


Fig. 7.9. « Bio-incrusteur ».

Dans les applications utilisant l'implantation d'azote, en raison de la non séparation des masses, le faisceau contient des particules chargées N^+ , des molécules N_2^+ ..., en fait un large spectre d'énergies. Pour obtenir le même résultat avec un implanteur à séparation de masse il faudrait procéder à plusieurs implantations successives avec des énergies différentes. On obtient en surface une solution solide saturée en azote. Par contre, il est assez difficile de mesurer

exactement la charge implantée en raison de la dispersion des charges et de la forme du faisceau.

De bonnes conditions de traitement pour améliorer la tenue à la fatigue sont : courant faisceau $200 \mu\text{A}$, énergie 40-50 keV, dose de l'ordre de 10^{17} ions. cm^{-2} d'azote⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

2.2. Dépôts par plasma froid

Le réacteur fonctionne sous faible pression partielle (0,4 Pa) d'un mélange argon-méthane.

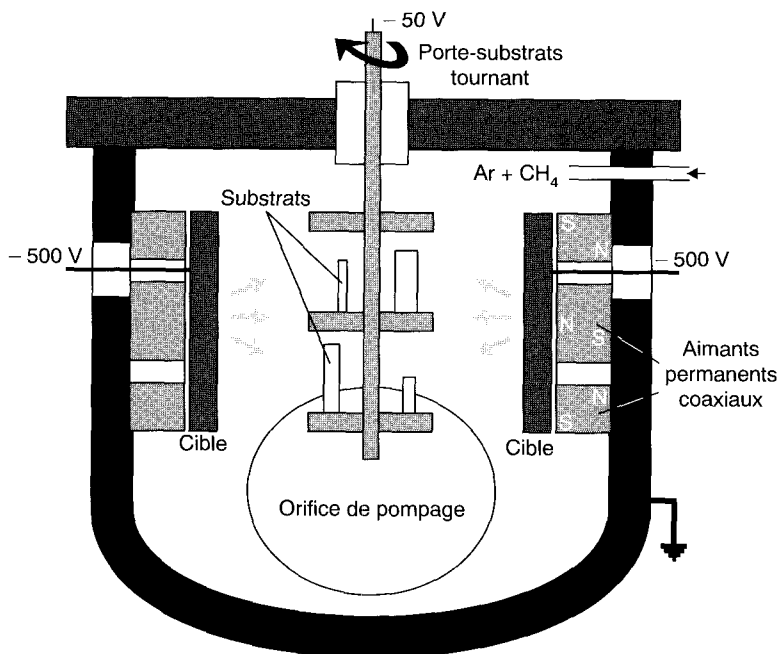


Fig. 7.10. Dépôt par plasma froid d'acier inoxydable dopé carbone.

(4) Mille P. *et al.*, *Effects of unanalyzed mass ion implantation on ($\alpha+\beta$) Ti-6Al-4V fatigue limit*, Sixth world conference on titanium, Cannes 6-9 juin 1988 (Les Éditions de Physique, 1988).

(5) Lallemand V. *et al.*, *Étude par diffraction X d'un acier inoxydable traité par implantation ionique à haute énergie*, *J. Phys. IV France* **6** (1996) 475-480.

Dans ce dispositif du type triode-magnétron, on utilise des cibles en acier inoxydable type 316L. Les ions argon arrachent des atomes des cibles qui se déposent sur les substrats en même temps que des atomes de carbone provenant de la décomposition du méthane. On obtient une couche microcristalline ou amorphe, très dure, d'acier inoxydable dopé au carbone.

2.3. Nitruration CVD assistée plasma avec diffusion

Après nettoyage des surfaces à traiter (alliages de titane) dans un plasma argon-hydrogène, destiné à supprimer la couche d'oxydes, on forme un plasma sous azote avec apport de $TiCl_4$.

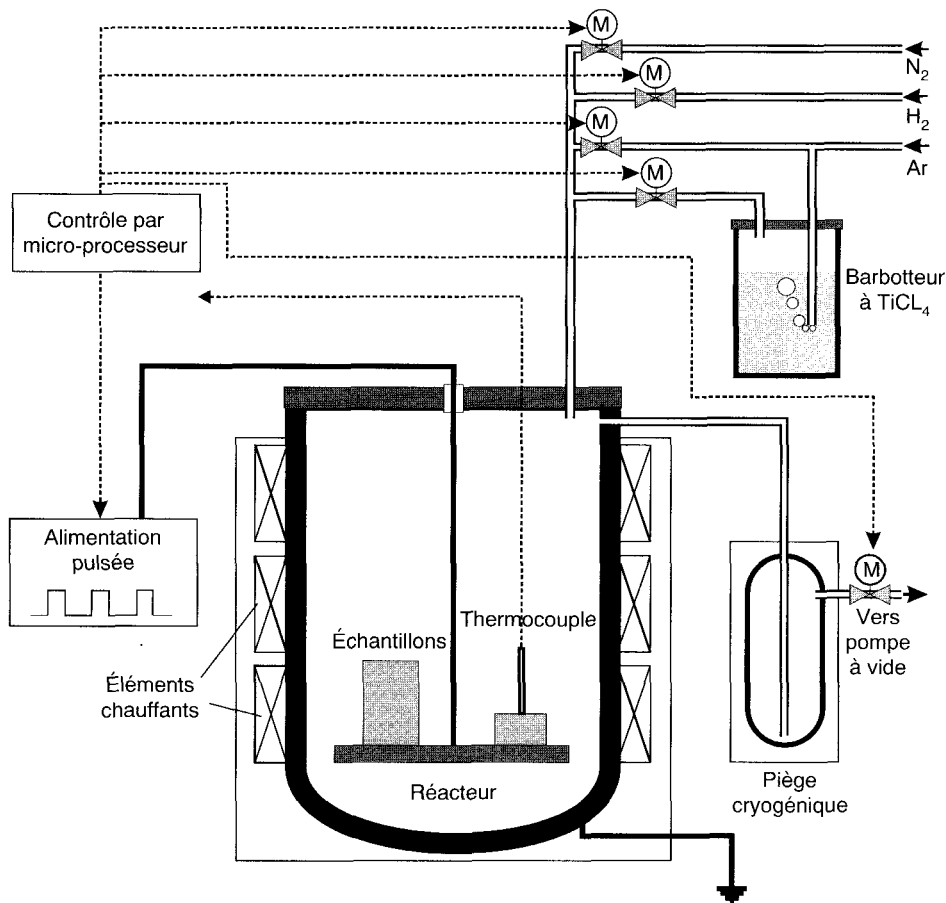


Fig. 7.11. Nitruration CVD assistée plasma avec diffusion.

En appliquant des impulsions de 350 à 650 V pendant des durées de 50 à 200 μs combinées avec un chauffage à 700-900 °C, on obtient la formation d'une couche de quelques dizaines de μm . Cette couche est formée de TiN, de Ti_2N , de Ti_2AlN et d'une importante couche de diffusion ; elle est très dure (plus de 2 000 HK ou unités de dureté Knoop).

2.4. Caractérisation et test des traitements

2.4.1. Analyses de surface

Lorsqu'on traite des surfaces dans le cadre d'une telle expérimentation, il est nécessaire de les caractériser convenablement afin de s'affranchir de tout artefact susceptible de compromettre la reproductibilité ultérieure en conditions industrielles. Pour caractériser l'implantation ionique, il faut vérifier que les ions azote ont été effectivement implantés et mesurer leur profil de répartition. Diverses méthodes ont été mises en œuvre⁽⁶⁾ :

- le **SIMS** (voir Chap. 5, Sect. 6.4) avec l'analyse de la surface par pulvérisation progressive de couches sous l'effet d'un bombardement par des ions argon ; on peut ainsi déterminer la forme du profil en profondeur d'une couche implantée ;
- le **RBS** (*Rutherford backscattering*) qui est une technique nucléaire, nécessitant un accélérateur de particules, permettant de mesurer l'épaisseur et la composition des couches.

Par des réactions nucléaires, on peut effectuer des dosages absolus des concentrations en éléments légers comme l'azote à l'aide de réactions telles que $^{14}\text{N}(d, \alpha)^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}(p, \alpha, \gamma)^{12}\text{C}$.

L'implantation ionique est maintenant considérée comme un procédé industriel, par contre les accélérateurs relèvent généralement des laboratoires de recherche fondamentale ; l'étalonnage des implanteurs est un motif supplémentaire, s'il en fallait, de collaborations recherche-industrie.

Les couches déposées par plasma ou par CVD sont caractérisées à l'aide des méthodes classiques de la métallographie : micrographie, microdureté, rugosité, mesure des contraintes superficielles.

La diffraction de rayons X rasants permet de rechercher les composés susceptibles de se former pendant l'implantation ionique (nitrures).

(6) Cornet A. *et al.*, *Méthodes de traitements de surface des implants chirurgicaux, évaluation critique*, 5^{es} journées de l'Institut européen des biomatériaux, Nancy, 26-27 sept. 1996 (Romillat Ed.).

2.4.2. Essais de fatigue

Il faut aussi effectuer des tests spécifiques pour vérifier si les propriétés spécifiques recherchées ont été obtenues : tests de biocompatibilité, essais d'usure et essais de fatigue.

L'essai sur éprouvette de flexion 3 points entaillée est bien adaptée à l'étude des traitements de surface. L'entaille introduit un facteur de concentration de contraintes qui est, pour la géométrie utilisée, égal à 1,4. L'amorçage de la fissure se produit au fond de l'entaille ; pour caractériser un traitement de surface, il suffit de traiter cette entaille. L'éprouvette est sollicitée entre trois rouleaux cylindriques. Les deux rouleaux inférieurs sont fixes, le rouleau supérieur est actionné par une machine électrohydraulique de fatigue commandée par une servo-valve.

La contrainte appliquée est une contrainte ondulée telle que le rapport entre la contrainte maximale et la contrainte minimale soit égal à 10.

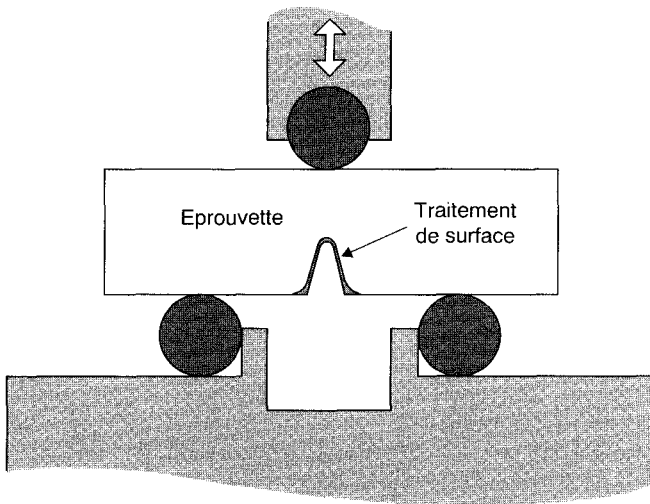


Fig. 7.12. Essai de fatigue en flexion 3 points sur éprouvette entaillée.

Avant tout test d'un traitement de surface, il faut vérifier la limite de fatigue du matériau non traité pour écarter tout artefact lié à l'usinage des éprouvettes. Il faut déterminer une limite sûre tenant compte du domaine d'incertitude inhérent aux phénomènes de fatigue ; une mesure « directe » nécessiterait une bonne centaine d'éprouvettes exigeant chacune environ 60 heures d'essais (10^7 cycles à 40-50 Hz) soit un total de 6 000 heures ou plus de 8 mois...

On peut faire appel à la **méthode « de l'escalier »** (*staircase*) qui est une méthode statistique pouvant donner un résultat convenable sur un petit nombre d'éprouvettes. À partir d'expériences précédentes, on peut estimer une valeur plausible de la limite de fatigue et on effectue un essai de fatigue avec cette valeur : l'éprouvette peut casser ou résister indéfiniment (10^7 cycles). Si l'éprouvette résiste, on recommence sur une nouvelle en majorant la contrainte d'une quantité connue (un écart type), si elle casse on recommence en minorant la contrainte, jusqu'à tester successivement toutes les éprouvettes du lot.

La figure 7.13 représente un tableau typique de résultats ; il existe des formules statistiques permettant de tester la validité de la mesure et de calculer la limite de fatigue.

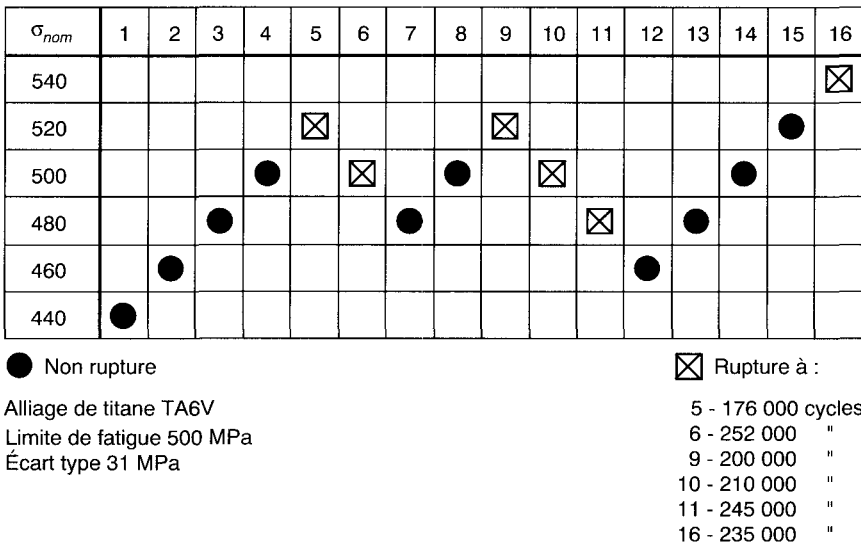


Fig. 7.13. Dépouillement d'un essai « staircase ».

3. Mise en œuvre des techniques laser

Domaines abordés

- Traitements de surface :
 - Décapage laser,*
 - Traitement thermique,*
 - Refusion simple,*
 - Refusion avec alliage de surface.*

- Analyses :
Sonde à décharge luminescente,
Électrons Auger,
Métallographie,
Microdureté.

3.1. Décapage des surfaces

Nous avons indiqué que la préparation, ou plutôt le conditionnement, des surfaces avant tout traitement est un acte essentiel pour la qualité de ce traitement. Il faut également être en mesure de supprimer un traitement en cas de remise à neuf ; ceci concerne spécifiquement les avions dont la peinture doit être enlevée lors des opérations de « grande maintenance », tous les cinq ans environ. Il est exclu d'accumuler les couches de peinture, en particulier à cause du poids et l'emploi de solvants est délicat en raison de la protection de l'environnement et de la diversité des matériaux du substrat (alliages légers et composites). L'idéal réside dans la mise au point simultanée d'un système de peintures « pelables » et d'un procédé permettant de n'enlever que la couche superficielle.

Les lasers pulsés, focalisés sur la surface, fournissent des impulsions lumineuses très courtes (quelques dizaines à quelques centaines de nanosecondes) correspondant à des crêtes de puissance très élevées : 10^7 à 10^8 W, alors que la puissance moyenne du laser reste faible (quelques dizaines de W pour les lasers YAG, quelques kW pour les lasers CO_2 TEA). Les échanges thermiques avec le substrat sont négligeables alors que les effets « photomécaniques » sur la surface sont très intenses. À chaque impulsion, le plasma crée une onde de choc correspondant à une pression de l'ordre de quelques milliers de bars capable de « désintégrer » la couche superficielle en respectant totalement le substrat. On peut traiter* des systèmes hétérogènes : enlèvement de peintures, de résines époxydes sur substrats métalliques ou des systèmes homogènes : enlèvement d'oxydes sur substrats métalliques.

L'exemple présenté ici correspond au décapage de surface des alliages d'aluminium de manière à préparer la surface avant collage ou avant soudure laser. Le procédé habituel consiste à enlever la couche d'alumine par décapage chimique (nitro-fluorhydrique).

La figure 7.14 compare les profils d'analyse par sonde à décharge luminescente (SDL), réalisés sur un alliage contenant Cu, Mg et Si. On remarque que le décapage chimique enrichit la surface en cuivre et l'appauvrit dans les autres éléments ; le décapage laser l'enrichit en magnésium et en silicium. Avec le traitement laser, on observe une réduction importante de la teneur en oxygène de la surface par rapport au volume (non représenté sur la figure). Par ailleurs, le décapage laser abaisse fortement la teneur en hydrogène.

* Travaux réalisés à l'IREPA Laser (Illkirch-Strasbourg).

Dans cet exemple, on voit que le laser est un outil permettant de conditionner différemment des surfaces en fonction des applications visées (sans oublier le nettoyage des monuments historiques en pierre !).

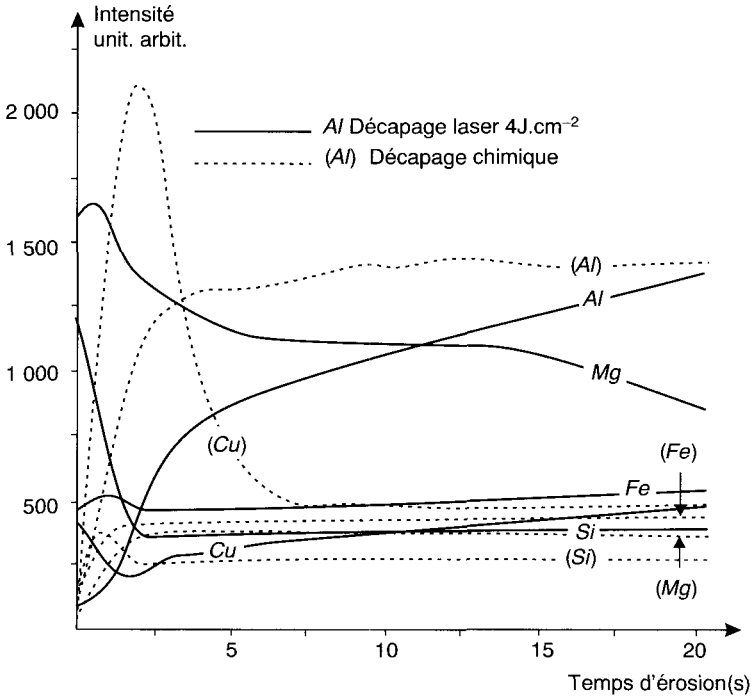


Fig. 7.14. Profils d'analyse par SDL comparant un décapage chimique et un décapage laser à 4 J.cm⁻² sur un alliage d'aluminium contenant Cu, Mg et Si.

3.2. Exemple de traitement thermique

Les traitements thermiques par trempe superficielle se réalisent avec des procédés bien au point comme le chauffage par induction. Leur intérêt essentiel est la possibilité d'effectuer des traitements localisés dans des sites d'accès difficile et/ou de modifier le moins possible une structure sous-jacente en raison des cycles thermiques très rapides.

L'exemple présenté* concerne la trempe des congés de raccordement des vilebrequins de moteurs automobiles. Ces éléments, réalisés en acier ou en fonte à

* Les travaux présentés ont été effectués en collaboration avec PSA et l'IREPA Laser.

graphite sphéroïdal (GS), sont fortement sollicités en fatigue au niveau des congés de raccordement des portées de paliers ou des manetons. Ces congés sont actuellement traités par galetage. Le problème le plus délicat est la maîtrise de l'apport thermique du laser CO_2 qui a tendance à provoquer des fusions localisées des fontes GS au voisinage des nodules de graphite proches de la surface. Ces fusions amènent la formation de fissures. Néanmoins, un tel problème mérite d'être réexaminé avec l'emploi des nouveaux lasers à semi-conducteurs dont le contrôle thermique est beaucoup plus favorable.

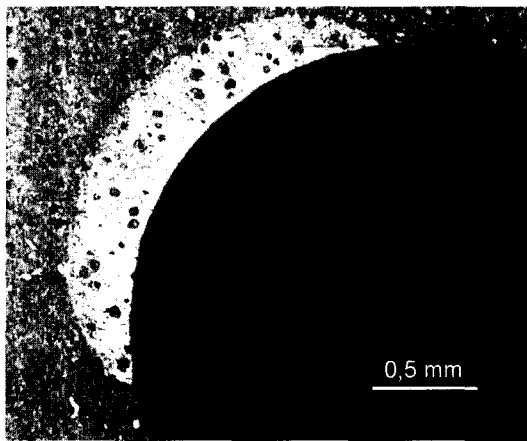


Fig. 7.15. Traitement par laser CO_2 d'un congé de raccordement d'un vilebrequin en fonte GS (métallographie optique) ; la partie trempée apparaît en clair.

3.3. Exemples de refusion superficielle sans alliage

Les fontes grises sont obtenues par solidification dans le système fer-graphite alors que les fontes blanches correspondent au système métastable fer-cémentite. Pour obtenir une fonte grise il faut ajouter à l'alliage un élément graphitisant comme le silicium, mais toute fonte grise refroidie rapidement se solidifie en fonte blanche. Les fontes grises lamellaires sont intéressantes pour leurs propriétés de frottement liées à la présence des lamelles de graphite alors que les fontes grises à graphite sphéroïdal sont recherchées pour leurs propriétés mécaniques.

Les fontes blanches ont un très bon comportement à l'usure. Depuis très longtemps, on a cherché à réaliser des structures composites fonte grise/fonte blanche, par exemple en introduisant des refroidisseurs dans les moules de fonderie.

Les arbres à cames des moteurs thermiques en sont un exemple : sur des séries particulières, les constructeurs sont amenés à refondre la surface des cames à l'aide d'un arc (procédé TIG) pour former de la fonte blanche, l'arbre à cames étant préchauffé pour éviter des transformations martensitiques.

La refusion par laser de puissance remplace efficacement l'arc TIG ; la figure 7.16 donne la coupe d'un tel traitement.

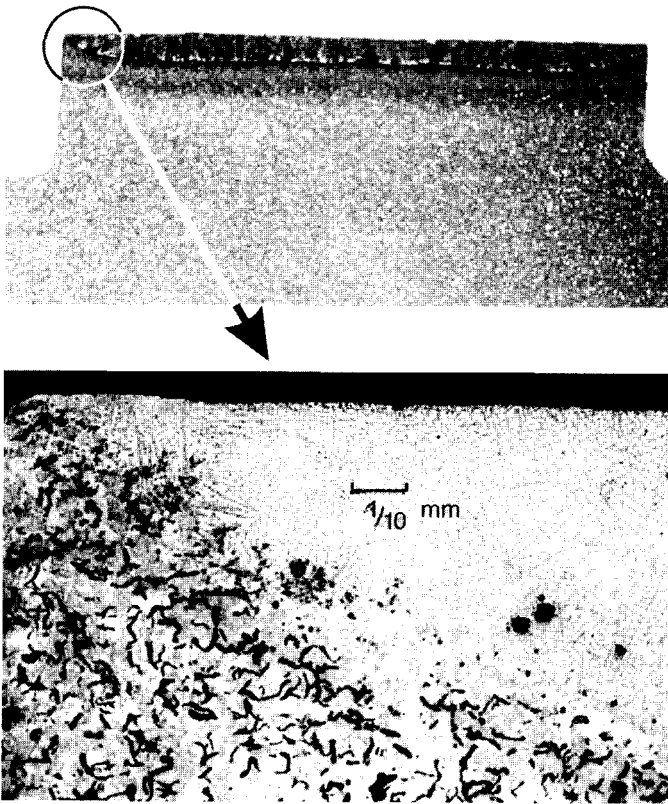


Fig. 7.16. Refusion laser superficielle d'une came sur un arbre à cames en fonte* ; la figure du bas montre le détail de la structure.

La structure refondue est lédéburitique ; le pilotage du laser permet de traiter toute la largeur de la came sans effondrement des bords.

* En collaboration avec Renault et l'IREPA Laser.

Les outils de coupe en acier rapide contiennent des carbures primaires dont on cherche à minimiser la taille pendant l'élaboration (fort corroyage ou matériau fritté). Par refusion laser des arêtes de coupe, il est possible de remettre ces carbures en solution sursaturée et d'obtenir un potentiel de durcissement important au revenu.

L'étude* a été conduite sur un acier allié M42⁽⁷⁾⁽⁸⁾ dont le tableau 7.1 donne la composition. Un pré-traitement (trempe suivie de deux revenus) a été effectué en privilégiant la résilience à cœur.

Tableau 7.1. Composition de l'acier M42.

	C	Cr	W	Mo	V	Co	Fe
%	1,1	4	1,5	9	1	8	reste

La figure 7.17 montre la microstructure obtenue après refusion ; l'examen métallographique de la zone fondue montre quatre couches, du fond vers la surface :

- une couche blanche qui semble correspondre à de la ferrite δ ,
- une couche de solidification équiaxe,
- une couche de solidification dendritique,
- une couche de peau.

Tous les carbures primaires et eutectiques disparaissent ou plus exactement il ne reste que des carbures submicroscopiques détectables seulement par diffraction de rayons X. La chute de dureté dans la zone affectée thermiquement est le résultat d'un sur-revenu. Au revenu (550 °C) on observe l'apparition d'une importante augmentation de dureté dans la zone fondue (950 HV) compatible avec la réalisation d'outils de coupe. On n'observe aucune fissure ; la chute de dureté dans la zone affectée thermiquement joue vraisemblablement un rôle favorable.

* En collaboration avec PSA et l'IREPA Laser.

(7) Quesada J. *et al.*, Oberflächenbehandlung von Werkzeugstählen mit dem Laser, Bochum 6-8 septembre 1989, Neue Werkstoffe und Verfahren für Werkzeuge, Berns H., Nordberg H. et Fleischer H.J., Eds. (Schürmann & Klagges, Bochum, 1989).

(8) Hlawka F. *et al.*, Characterisation of M42 type high speed steel after laser melting treatment, *Surf. Eng.* **9** (4) (1993) 300-304.

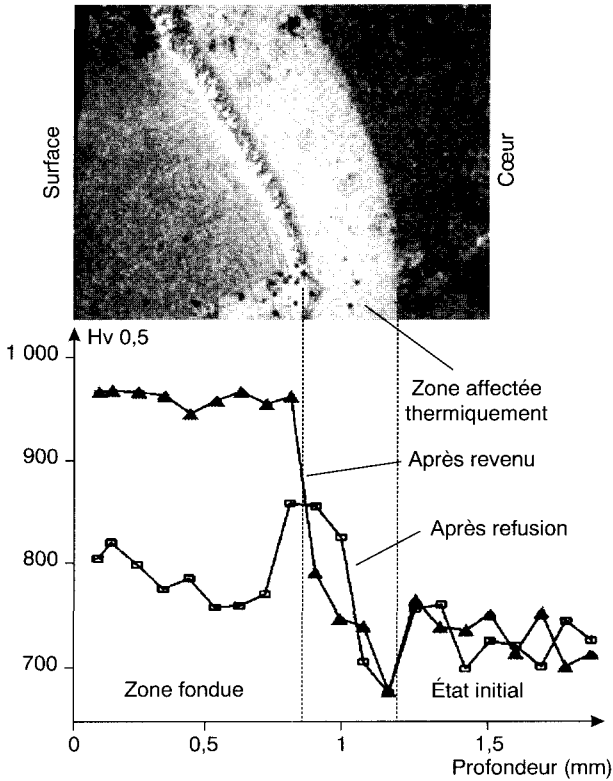


Fig. 7.17. Traitement par refusion laser d'un acier M42.

3.4. Exemples de refusion avec alliage superficiel

L'idée générale est d'utiliser un substrat peu noble comme un acier « ordinaire » et d'apporter des éléments d'addition dans la zone fondue à l'aide, par exemple, du dispositif de la figure 7.18.

On peut aussi utiliser une buse permettant un apport coaxial de poudre ou refondre un pré-dépôt (dépôt électrolytique, dépôt par projection).

Les applications sont nombreuses : revêtements anti-corrosion⁽⁹⁾, durcissement superficiel⁽¹⁰⁾...

(9) Boudoukha H., Formation d'alliages de surface fer-chrome et fer-nickel par refusion laser, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1990).

(10) Song G.G., Réalisation d'alliages de surface sous faisceau laser, application au renforcement des aciers par injection de carbures, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1995).

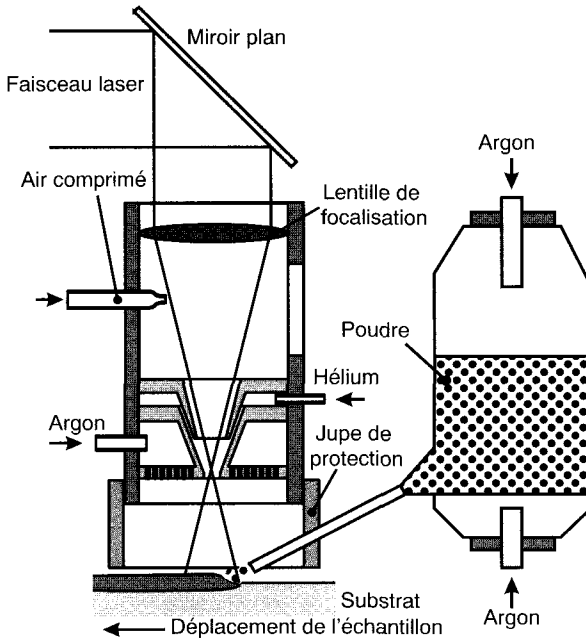


Fig. 7.18. Buse de traitement par refusion laser avec alliage par apport latéral de poudre.

Pour caractériser les alliages obtenus on utilise la diffraction de rayons X pour les éléments « lourds » ; pour les éléments légers on utilise l'analyse par électrons Auger en mode imagerie (Fig. 7.19).

La difficulté essentielle introduite par ces traitements est le risque d'apparition de fissures qui nécessite une grande maîtrise des conditions métallurgiques et une bonne reproductibilité lors de la mise en œuvre.

4. Nucléation et croissance de couches de diamant par CVD

Domaines abordés

- Traitements de surface :
Dépôt chimique en phase vapeur (CVD).
- Analyses :
Photoémission XPS,
Spectroscopie d'électrons Auger,
Microscopie à balayage,
Microscopie à transmission.

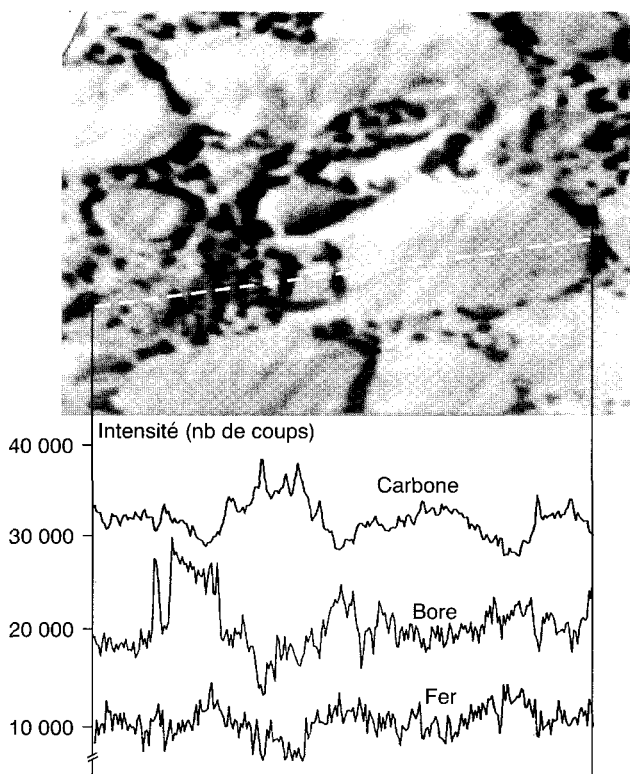


Fig. 7.19. Exemple d'utilisation de la microscopie Auger à balayage : en haut, image de dendrites formées par refusion d'un alliage fer, carbone et bore ; en bas, profil des éléments le long du segment pointillé.

Le diamant artificiel peut être synthétisé soit à haute pression dans la zone du diagramme de phase du carbone où la phase diamant est stable, soit à basse pression dans un domaine de métastabilité. Les divers types de ces synthèses et les propriétés générales du diamant sont décrits dans l'ouvrage de Field⁽¹¹⁾. Les cristaux obtenus sont en général micrométriques même s'il existe des procédés, longs et coûteux, qui permettent d'obtenir des gemmes de quelques carats. Le matériau synthétique a rarement les qualités cristallographiques, optiques et chimiques qui permettraient d'utiliser toutes les combinaisons des propriétés uniques du diamant naturel de grande pureté.

(11) *The properties of natural and synthetic diamond*, Field J.E., Ed. (Academic Press, London, 1992), p. 710.

Actuellement, on utilise essentiellement ses propriétés de très grande dureté (50 à 100 GPa selon les plans). En outre, le diamant a une température de fusion élevée (4 000 °C), une conductivité thermique exceptionnelle (20 W.cm⁻¹.K⁻¹), une faible dilatation thermique (1,1 × 10⁻⁶ K⁻¹), une large bande interdite (*gap*) électronique (5,45 eV à comparer à 1,1 eV pour le silicium), une grande transparence optique dans un domaine allant du proche ultra-violet à l'infrarouge, une tension de claquage importante (10 MV.cm⁻¹, trente fois supérieure à celle du silicium). C'est donc un matériau semi-conducteur d'avenir, notamment pour les amplificateurs de puissance puisqu'il peut travailler jusqu'à 700 °C alors que l'électronique à base de silicium ou d'arséniure de gallium reste limitée à 200-250 °C. Sa capacité d'intégration est même prometteuse puisqu'elle pourrait être trente fois supérieure à celle du silicium. Par ailleurs, l'excellente résistance du diamant aux agressions chimiques en fait un matériau capable de travailler en milieu hostile.

La figure 7.20 résume quelques applications envisageables pour le diamant en relation avec ses propriétés physico-chimiques.

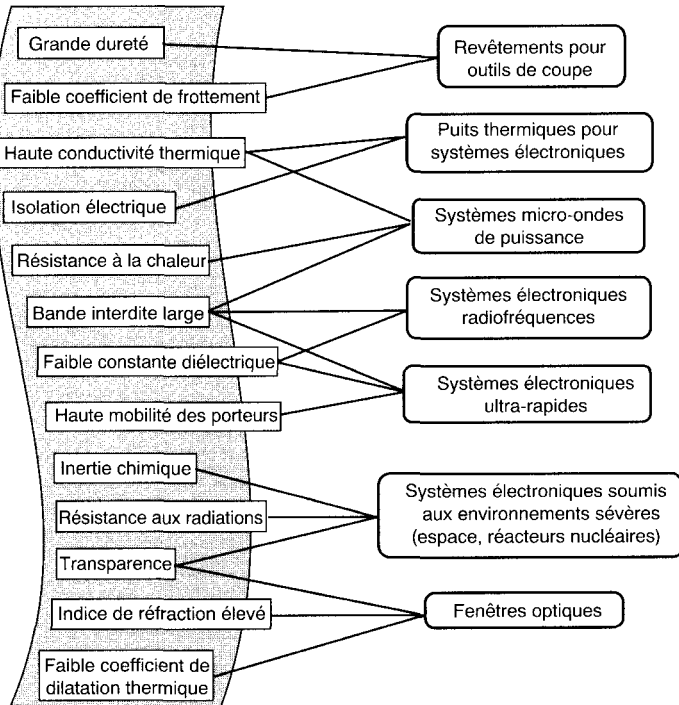


Fig. 7.20. Relations entre propriétés physico-chimiques du diamant et applications.

En raison même de ses propriétés exceptionnelles liées à la structure cristallographique et à l'hybridation sp^3 des liaisons carbone, ce matériau de rêve qu'est le diamant est malheureusement très difficile à fabriquer : la pureté chimique est de loin rarement suffisante, les défauts cristallins sont beaucoup trop nombreux, la mise en forme est toujours complexe. Au début des années quatre-vingts, des procédés de synthèse à basse pression ont été découverts et la réalisation de couches minces de diamant par des procédés de CVD à basse pression (quelques mbar) et à relativement basse température (900-950 °C) est devenue possible. Il reste cependant à comprendre les mécanismes de nucléation du diamant pour pouvoir maîtriser la mise en forme et notamment obtenir des couches chimiquement propres, continues, ayant une morphologie contrôlée et adhérentes au substrat.

Toute application électronique suppose la réalisation de toutes ces conditions qui dépendent non seulement des processus du dépôt CVD mais aussi de l'interaction entre les espèces activées du gaz et le substrat. L'association de techniques d'analyse de surface (photoémission XPS, spectroscopie d'électrons Auger, microscopie à balayage, microscopie en transmission) permet d'avancer dans l'amélioration des procédés et de répondre à de nombreuses questions en analysant les mécanismes de nucléation-croissance.

Quel est le rôle du substrat qui pourra être différent selon les applications recherchées ? Faut-il avoir une carburation ou une dissolution du carbone pour obtenir une bonne couche diamantée ? Faut-il passer par des états structuraux intermédiaires du carbone (état amorphe, **DLC** *diamond like carbon*...) ? Les défauts du quatrième ordre de la surface, tels que les rayures, ont-ils une influence sur la croissance ? Les défauts cristallographiques comme les joints de grains, les émergences de dislocations, les marches sont-ils importants dans la formation de la couche ? Les résidus de diamant issus des produits de polissage servent-ils de sites de nucléation ? Toutes ces questions, typiques de l'ingénierie des surfaces, supposent l'utilisation de nombreuses techniques de préparation et de caractérisation pour être résolues.

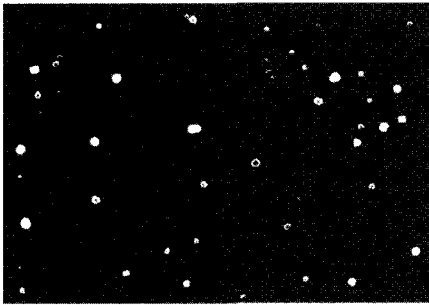
Parmi les nombreux procédés CVD qui ont été testés, l'un consiste à activer un mélange hydrogène-méthane au moyen de filaments de tungstène portés à plus de 2 000 °C. Plusieurs substrats ont été testés. Nous décrivons ici des couches obtenues sur un métal qui ne forme pas de carbures et qui ne dissout pas le carbone. Ceci permet donc de tester le rôle des résidus de polissage.

La figure 7.21 montre l'évolution d'une surface de cuivre polycristallin en fonction de la teneur en méthane du gaz porteur, en gardant constants tous les autres paramètres (température du substrat, pression et débit du mélange gazeux, durée du dépôt)⁽¹²⁾.

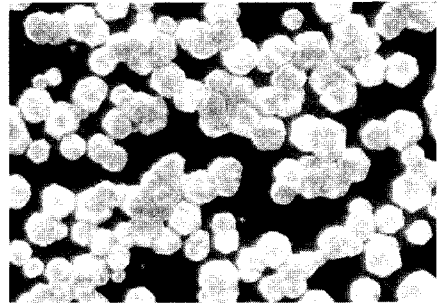
La **microscopie électronique à balayage** et les traitements d'images associés permettent de voir que la taille des grains et la densité de nucléation croissent en

(12) Constant L., Nucléation et Croissance de couches de diamant élaborées par HFCVD, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1997).

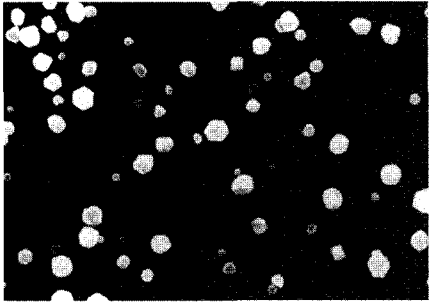
fonction du pourcentage de méthane. La morphologie se modifie sensiblement à partir de 1 % de méthane : les faces (100) croissent au détriment des faces (111). Au-delà, vers 2 % de CH_4 , les faces cristallines ne sont même plus définies et on obtient une morphologie en « chou-fleur » qui atteste de la présence de nombreux défauts cristallographiques. En revanche, si les cristaux sont moins beaux, la continuité de la couche semble assurée à partir de cette concentration en méthane.



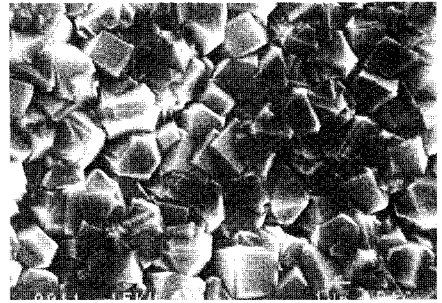
$[\text{CH}_4] = 0,1 \%$



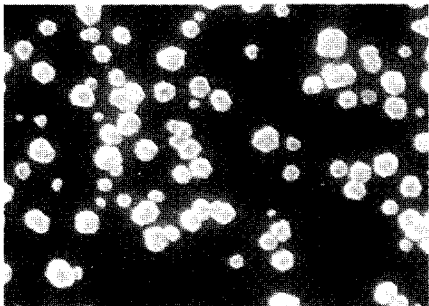
$[\text{CH}_4] = 0,75 \%$



$[\text{CH}_4] = 0,25 \%$



$[\text{CH}_4] = 1 \%$



$[\text{CH}_4] = 0,35 \%$



$[\text{CH}_4] = 2 \%$

5 μm

Fig. 7.21. Morphologie de couches de diamant obtenues par CVD en fonction de la teneur en méthane du mélange réactif (clichés IPCMS-GSI).

La sélection du substrat et l'ajustement de la composition gazeuse seront définis en fonction de l'objectif : favoriser la qualité cristallographique (avoir un bon semi-conducteur ou un bon matériau optique), rechercher des couches protectrices contre les agressions chimiques (avoir une couche non poreuse), obtenir une couche abrasive (avoir la couche la plus rugueuse et la plus adhérente possible).

La **spectroscopie des électrons Auger** permet de distinguer les divers états d'hybridation des orbitales en se fondant sur l'analyse de la transition KVV du carbone qui est très sensible à la structure de bande du matériau. La figure 7.22 montre les différents états du carbone : « diamant », « graphite », « amorphe ». L'état « carbure » donnerait encore une autre forme caractéristique de raie. Il est possible d'obtenir un ajustement des raies expérimentales en combinant linéairement les diverses raies correspondant aux états étalons.

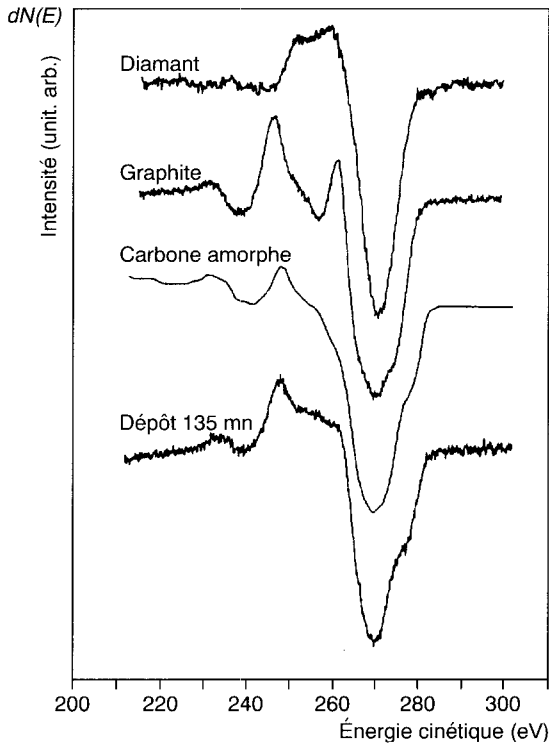


Fig. 7.22. Changements de la forme des pics Auger KVV en fonction de l'état du carbone.

La figure 7.23 montre ainsi l'évolution des espèces carbonées en fonction du temps de dépôt sur du cuivre polycristallin poli à la pâte diamantée. Les concentrations de graphite et de diamant restent constantes pendant la première heure

de dépôt puis on observe la croissance du diamant au détriment du graphite. En fin de réaction, il apparaît du carbone amorphe dont la croissance est corrélée à la modification de morphologie de la couche. On déduit de l'étude quantitative qu'il faut une épaisseur critique de graphite d'environ 7 couches monoatomiques pour que le diamant puisse croître.

La **microscopie électronique en transmission** procure une vision plus pré-

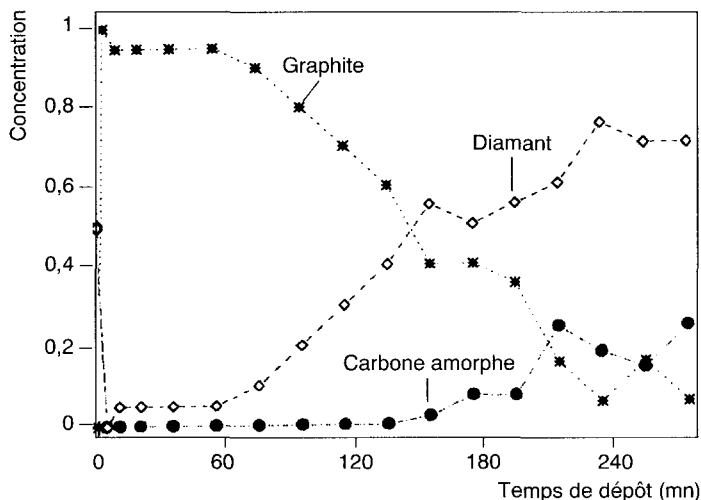


Fig. 7.23. Concentration des espèces de carbone en fonction du temps de dépôt.

cise du mode de croissance des espèces carbonées dans cette synthèse CVD. La figure 7.24 montre une micrographie électronique en champ clair, à faible grossissement, d'une couche obtenue par réplique extractive. En haut, à gauche, on voit les contours bien facettés d'un grain de diamant dont les arêtes sont de l'ordre d'une dizaine de micromètres, trop épais pour être traversé par les électrons. Les régions en grisé sont couvertes de plans parallèles de graphite, superposés le long de l'axe *c* du graphite mais désorientés les uns par rapport aux autres (graphite turbostratique). Enfin, on note des objets circulaires qui, en haute résolution, apparaissent clairement comme étant des « oignons » de graphite, une espèce carbonée découverte récemment⁽¹³⁾. Ces oignons d'environ 100 nm de diamètre tendent à se polygonaliser quand ils grossissent. Le cœur de certains d'entre eux est cristallisé avec des distances inter-plans très proches de celles du diamant. Ce cœur cristallin a été observé après irradiation électronique

(13) Ugarte D., Curling and Closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, *Nature* **359** (1992) 707-709.

à très haute énergie d'oignons de carbone (300 keV, 200-400 A.cm⁻²). Dans le cas de la croissance CVD, il apparaît sans qu'il soit nécessaire d'apporter d'autre énergie que celles des espèces activées. La transformation oignon de graphite en diamant est due soit aux fortes contraintes existant au centre des oignons, soit à la réactivité de l'hydrogène atomique qui transformerait les liaisons sp^2 en liaisons sp^3 . Est-ce là le mécanisme initial de la croissance du diamant ? Au moment de la rédaction de cet ouvrage, il est encore impossible de l'affirmer.

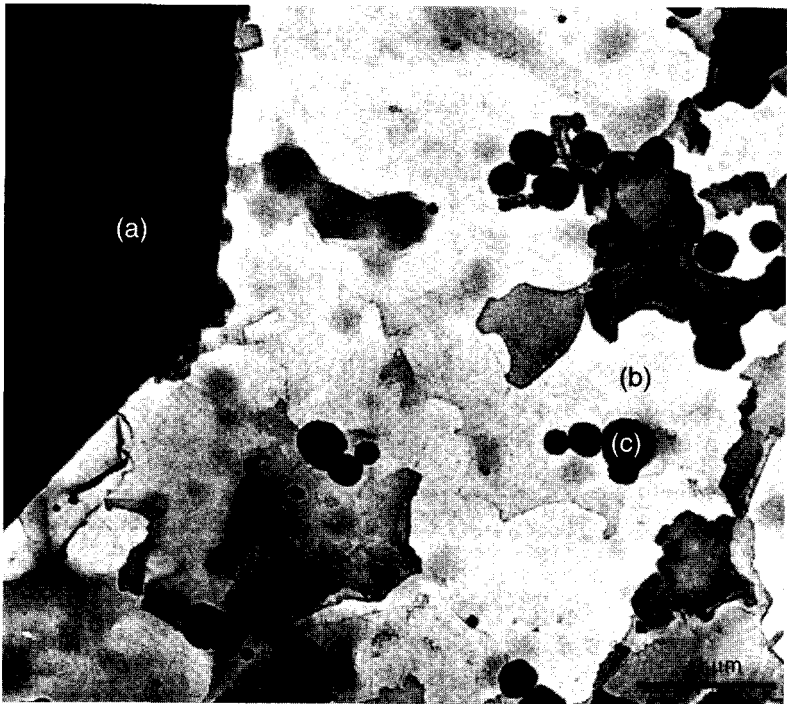


Fig. 7.24. Micrographie électronique d'une couche diamant avec ses diverses espèces carbonées ; (a) : grains de diamant, (b) : plans de graphite turbostratique, (c) : oignons de carbone (cliché G. Ehret IPCMS-GSI).

5. Modification de surfaces de polymères par plasma

Domaines abordés

- Traitements de surface :
Plasmas froids,
Dépôts de couches minces par CVD.
- Analyses :
Photoémission (ESCA – XPS),
ToF-SIMS,
Mesures d'angles de contact,
Microscopie à balayage.

Le développement de l'utilisation de matériaux polymères dans des domaines aussi variés que la micro-électronique, l'emballage, l'industrie automobile ou les applications biomédicales suit une expansion régulière. Les polymères sont en effet des matériaux qui possèdent des propriétés de mise en forme facile, qui ont une grande ductilité, sont souvent biologiquement compatibles, sont optiquement transparents et ont de faibles conductivités thermique et électrique. Ce sont donc des matériaux économiques. La surface de la plupart des polymères est, en revanche, peu hydrophile et nécessite la mise en œuvre de traitements spécifiques pour la plupart des applications. Très vite, les traitements de surface par plasma se sont révélés plus efficaces que les traitements chimiques. En particulier, il est possible de garder les propriétés intrinsèques du volume (ductilité, tenue mécanique) tout en améliorant les propriétés spécifiques de la surface (meilleur mouillage, adhésion pour les dépôts rendue plus facile...).

Parmi les exemples industriels, on peut citer les films plastiques pour l'emballage alimentaire. Ils ne sont jamais utilisés tels quels car leur perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau est trop grande. On doit donc les recouvrir d'une couche d'aluminium si la transparence n'est pas exigée ou d'une couche « barrière » constituée souvent d'un copolymère comme l'EVOH (éthylène et alcool vinylique). Plus récemment, les dépôts d'oxyde de silicium sont apparus pour ces couches barrières. Ils ont de grands avantages : recyclage plus facile, absence de toxicité, transparence et possibilité d'utilisation dans les fours micro-ondes.

Un autre exemple pour l'industrie des composants est celui des dépôts d'aluminium qui permettent d'obtenir des condensateurs bon marché.

Quel que soit le matériau déposé (aluminium ou oxyde de silicium), on risque d'être confronté à un problème d'adhésion puisque la tension superficielle des polymères est faible. Le manque d'adhésion introduira des défauts de perméabilité chimique ou de conductibilité électrique. Il faudra donc procéder à une modification de la surface du polymère pour changer son énergie de surface et pour introduire des fonctionnalités chimiques nouvelles qui favoriseront la liaison entre le matériau de base et son revêtement.

Dans d'autres applications (matériaux biomédicaux), on peut en revanche souhaiter augmenter l'hydrophobie d'un matériau polymère. Des traitements avec des gaz fluorés activés seront alors nécessaires.

Industriellement, les modifications de surface des polymères ont été d'abord des traitements chimiques (attaque à l'oxyde chromique), puis des traitements par flamme et des traitements thermiques. Efficaces, ils présentent cependant des inconvénients majeurs : effluents polluants pour les traitements chimiques, difficulté de contrôle des processus de flammage et de traitements thermiques. Les procédés par plasma ont donc souvent pris le relais. Dans les cas les plus courants, une simple décharge atmosphérique de type corona suffit ; elle permet d'atteindre des vitesses de traitement de plusieurs mètres linéaires par seconde. Si la modification suppose l'introduction d'espèces chimiques moins banales, on pourra utiliser de nombreux gaz plasmagènes tels que l'hélium, l'argon, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'ammoniac.

Outre la décharge corona, on utilise souvent des plasmas « froids » qui ont l'avantage d'être peu dégradants pour le matériau polymère. On en connaît de plusieurs types utilisant des puissances allant de quelques watts à plusieurs kilowatts, sous des pressions allant du millibar au bar. Ce sont des décharges radiofréquence (RF), micro-ondes par résonance cyclotron électronique (ECR).

5.1. Traitements de surface de Nylon 6 par plasma micro-ondes

L'exemple que nous avons choisi⁽¹⁴⁾ est un traitement de surface d'un polyamide : le Nylon 6, dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes (argon, oxygène, azote, et leurs mélanges). Il s'agit de comprendre les mécanismes de fonctionnalisation en n'étudiant que l'action des espèces activées. L'appareil est schématisé sur la figure 7.25.

Ce réacteur est relié à un appareil de photoémission (Fig. 5.59) où l'on peut éventuellement transférer les échantillons traités sans remise à l'air. On ne montrera dans cet exemple que des résultats obtenus dans un mélange argon-oxygène (puissance de la décharge : 300 W ; débit d'oxygène : 20 sccm* ; débit d'argon : 0,7 sccm ; pression dans le réacteur : 2 mbar ; temps de traitement allant de 5 secondes à 4 heures).

(14) Scheuer A., Interaction d'une post-décharge d'un plasma micro-ondes avec des surfaces de polymères : fonctionnalisation et dégradation du Nylon 6 et du PMMA en post-décharge de plasmas d'oxygène ou de mélanges oxygène-azote, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1996).

* sccm : standard cubic centimeter, $1\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ sous conditions normales de température.

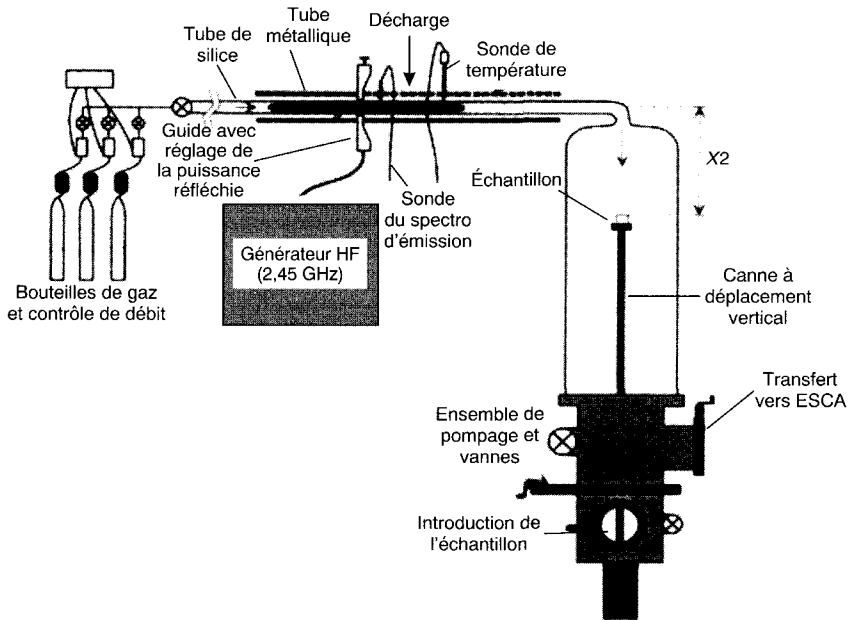


Fig. 7.25. Schéma d'un réacteur plasma micro-ondes travaillant en post-décharge.

5.2. Étude macroscopique de la surface modifiée

Pour avoir une idée macroscopique de la modification de la surface après traitement plasma et dépôt, on peut tout d'abord faire des observations par microscopie électronique à balayage. La figure 7.26 montre l'évolution de la morphologie de la surface constituée au départ de sphérolites d'une dizaine de microns de diamètre, assez lisses en surface. Au bout d'une dizaine de minutes de traitement la rugosité de surface augmente, puis se modifie considérablement pour des traitements plus longs : des dendrites apparaissent au sommet des sphérolites qui finissent par se joindre les uns aux autres.

Cette observation montre essentiellement un changement de cristallinité du matériau, le traitement plasma attaquant de manière privilégiée les parties amorphes du polymère.

Les mesures d'angle de contact (composante non dispersive) en fonction du temps de traitement et de la concentration en oxygène atomique (les données en cm correspondent à des concentrations décroissantes en O : 12 cm = $4,9 \times 10^{15}$ at.cm⁻³ ; 19 cm = $4,1 \times 10^{15}$ at.cm⁻³ ; 32 cm = $2,9 \times 10^{15}$ at.cm⁻³) montrent que l'énergie de surface augmente très rapidement avec le temps de traitement et qu'elle se sature dès que la dose en oxygène atomique est suffisante.

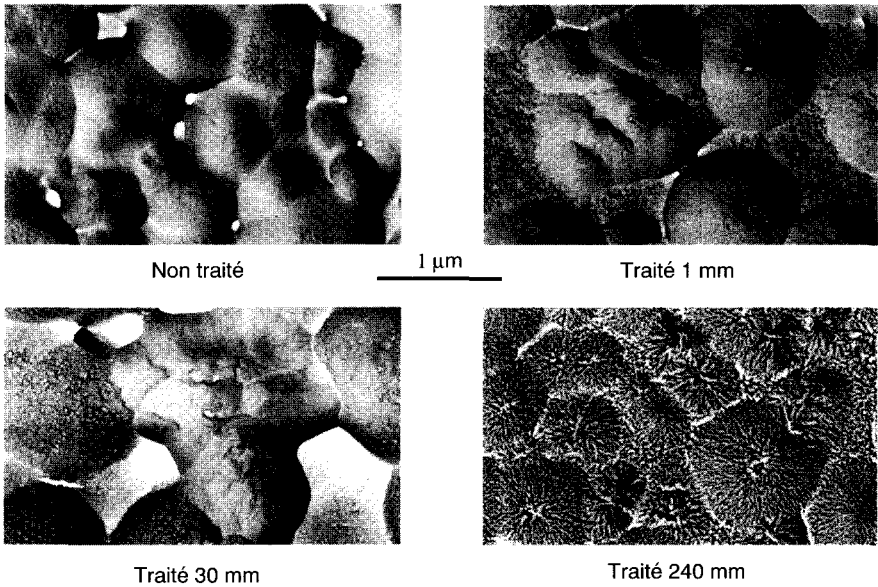


Fig. 7.26. Évolution de la morphologie d'une surface de Nylon 6 traitée dans la post-décharge d'un plasma micro-ondes d'oxygène vue par microscopie à balayage (clichés A. Scheuer, IPCMS-GSI).

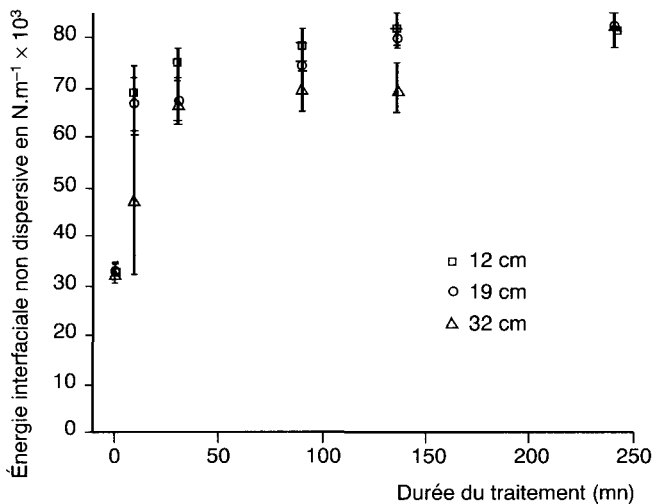


Fig. 7.27. Évolution en fonction du temps de la tension non dispersive pour trois concentrations en oxygène atomique.

On montre que cette valeur de la tension superficielle subsiste lors des remises à l'air des échantillons traités, ce qui tend à établir que la surface obtenue a été correctement modifiée.

5.3. Étude microscopique de la surface modifiée

Deux méthodes⁽¹⁵⁾ sont particulièrement utiles pour l'étude microscopique de la modification de surface : la spectroscopie de masse d'ions secondaires avec analyse en temps de vol : ToF-SIMS (voir Chap. 5, Sect. 6.4.3) qui permet d'obtenir des renseignements chimiques et conformationnels sur l'extrême surface et la photoémission induite par les rayons X (ESCA-XPS) qui indique l'évolution de la composition chimique et des diverses liaisons. Dans le cas du ToF-SIMS, la figure 7.28 montre l'évolution de l'ion positif $C_2H_5O^+$ qui rend compte du contenu oxygéné de la surface.

L'interprétation des résultats rend observable, dès les premiers stades du traitement, l'apparition de liaisons non saturées et de réticulation du Nylon caractérisée par l'augmentation du rapport $\Sigma C8/\Sigma C2$ (somme des ions contenant 8 atomes de carbone/somme des ions contenant 2 atomes de carbone). La fonctionnalisation est de type alcool, ester et carbonyle.

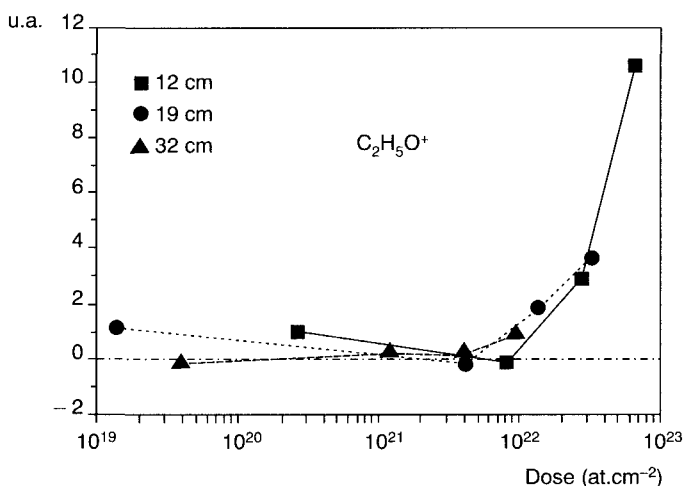


Fig. 7.28. Évolution en fonction de la dose en oxygène atomique de l'ion positif $C_2H_5O^+$.

(15) Léonard D. *et al.*, Time of flight SIMS and *in situ* XPS study of O_2 and O_2-N_2 post-discharge microwave plasma-modified high-density polyethylene and hexatriacontane surfaces, *J. Adh. Sci. Technol.* **10** (1996) 1165-1197.

Dans le cas de l'ESCA-XPS, la figure 7.29a montre le spectre obtenu sur la surface non traitée du Nylon 6 avec les décompositions du pic caractéristique du carbone (C1s) en différentes contributions caractéristiques des liaisons C-C et C-H, C-CO-N, C-N et C-CO-N. Les paramètres en énergie sont donnés dans le tableau 7.II.

La figure 7.29b montre l'évolution de ce spectre après traitement ; on peut aussi vérifier l'évolution de la composition globale de la surface à partir des pics O1s, C1s et N1s. L'interprétation des résultats montre que le traitement crée des fonctions de type ester pour les doses les plus faibles, puis des liaisons de type carbonate quand on augmente la dose en oxygène atomique. Par ailleurs, le traitement coupe préférentiellement les liaisons N-C ce qui permet l'amorçage des réactions d'oxydation du matériau responsables de l'augmentation de la tension superficielle non dispersive.

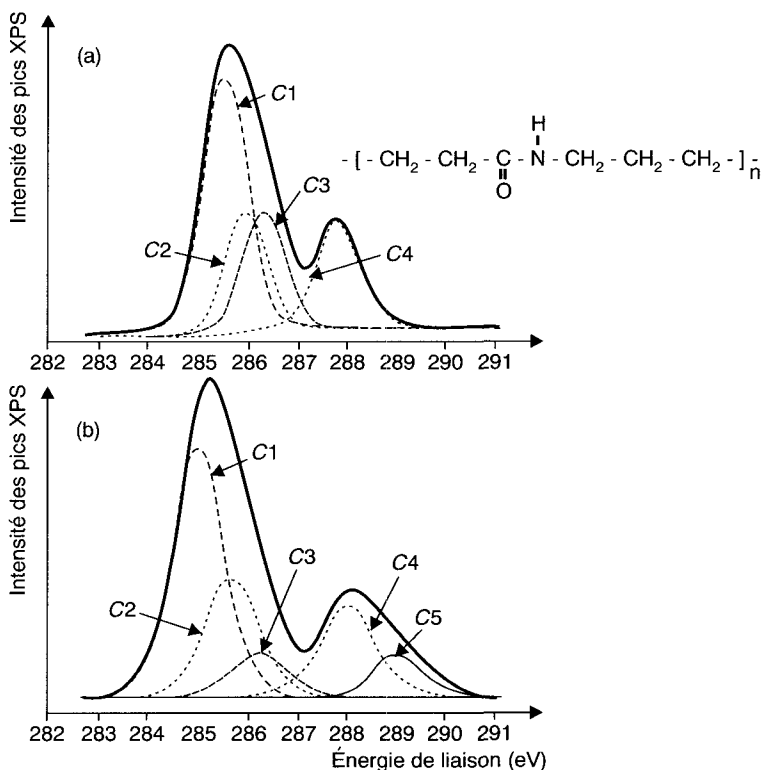


Fig. 7.29. Spectres C1s de Nylon 6 ; (a) : avant traitement, (b) : après 30 mn de traitement (dose : $8,7 \times 10^{21}$ at. oxygène). On note la coupure de la liaison C-N pour donner une fonction ester par la diminution du pic C3 et l'apparition du pic C5.

Tableau 7.II. Paramètres de la décomposition du pic C1s.

Composantes	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Liaisons chimiques	$\begin{array}{c} \quad \\ -C-C- \\ \quad \\ -C-H \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-C-N< \\ \quad \\ O \\ -C-C-O- \\ \quad \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-O- \\ \\ -C-N< \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-N< \\ \quad \\ O \\ >C=O \end{array}$	$\begin{array}{c} -C-O- \\ \quad \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} -O-C-O- \\ \quad \\ O \end{array}$
Positions relatives (eV)	0	0,4-0,7	1,0-1,6	2,9-3,1	3,8-4,2	4,8-5,2
Largeur à mi-hauteur des lorentziennes	0,20	0,30	0,30	0,40	0,50	0,50

6. Synthèse et croissance d'un matériau pour la catalyse hétérogène : le carbure de silicium de haute surface spécifique

Domaines abordés

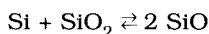
- Traitements de surface :
Croissance en phase vapeur.
- Analyses :
Microscopie électronique à transmission en haute résolution.

Le carbure de silicium est un matériau connu pour son excellente tenue à la corrosion et à des températures élevées. Il pourrait être un support de catalyseur idéal pour certains procédés en conditions agressives extrêmes. Cependant, il est difficile à mettre en œuvre sous une morphologie compatible avec les rendements industriels car sa surface spécifique est généralement beaucoup trop faible. Dans cet exemple, nous décrivons un procédé de synthèse original qui permet d'améliorer cette propriété. L'étude des interfaces montre des mécanismes de croissance cristalline intéressants. Leur analyse permet de comprendre les facteurs qui pilotent la morphologie du matériau et sur lesquels on peut jouer pour améliorer les performances d'un catalyseur platine-rhodium (Pt-Rh) supporté par du carbure de silicium de haute surface spécifique dopé à l'oxyde de cérium (cérine).

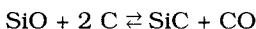
6.1. Synthèse, nucléation et croissance du carbure de silicium à haute surface spécifique⁽¹⁶⁾

La synthèse consiste à faire réagir du monoxyde de silicium (SiO) en phase gazeuse sur du charbon actif, un matériau qui peut avoir de grandes surfaces spécifiques. La réaction se fait au sein d'un four à induction séparé en deux chambres.

Dans un premier étage réactionnel, un mélange de silicium et de silice placé dans un creuset de graphite permet d'obtenir SiO par la réaction :



La vapeur formée traverse une entretoise de graphite sur laquelle est déposée la poudre de charbon actif. On a alors la deuxième réaction chimique :



Au cours de sa synthèse et de sa croissance, le carbure de silicium adopte une morphologie voisine de celle du charbon actif et on peut alors obtenir des surfaces spécifiques satisfaisantes qui peuvent aller jusqu'à 60 m²/g. Du point de vue cristallographique, on peut décrire le matériau obtenu comme un carbure cubique de type 3C présentant de nombreuses fautes d'empilement ou comme un polytype hexagonal de SiC avec un désordre unidirectionnel suivant la famille de directions <111> qui sont les directions de croissance facile.

Au tout début de la synthèse de ces carbures à haute surface spécifique, on observe un très grand nombre de nanocristaux de carbure de silicium, bidimensionnels et répartis aléatoirement sur le charbon actif.

Dans les stades ultérieurs du processus, on peut observer l'apparition de whiskers de carbure de silicium. Sans intérêt pour la catalyse puisque leur surface spécifique est très faible, ils renseignent néanmoins sur le mode de croissance du matériau et sur le rôle des impuretés du matériau de base.

6.2. Mise en évidence du mécanisme de croissance VLS de whiskers de SiC⁽¹⁷⁾

Ces whiskers, d'une centaine de nanomètres de diamètre à leur sommet, ont une longueur pouvant aller jusqu'au micromètre. Ils sont obtenus au cours de la réaction de formation du carbure de silicium à haute surface spécifique à travers un mécanisme de croissance de type VLS (vapeur-liquide-solide). Ils sont amorcés par la présence de fer, qui se trouve en impuretés dans le charbon actif et qui entraîne, à la température de réaction (1 200 °C), la formation d'une phase

(16) Benaïssa M., Hutchison J.L., Werckmann J., Guille J. et Ledoux M., HRTEM on SiC grown from SiO and C : growth and structural characterization, *J. Cryst. Growth* **131** (1993) 5.

(17) Benaïssa M., Werckmann J., Ehret G., Guille J. et Peschiera E., HRTEM on SiC whiskers, *Interf. Sci.* **1** (1993) 91.

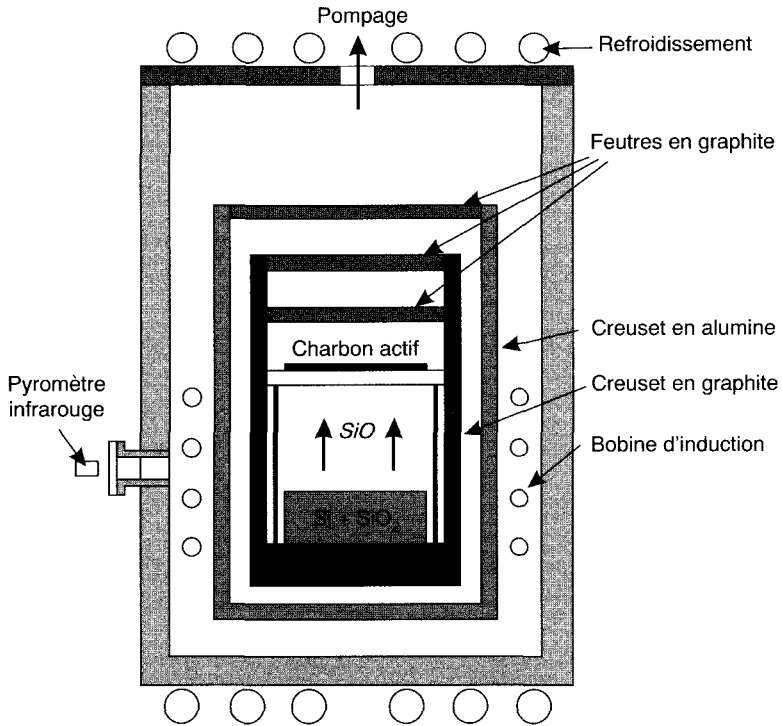


Fig. 7.30. Schéma de l'appareil permettant la croissance de carbure de silicium de haute surface spécifique.

fusible dans le fer par dissolution des vapeurs de SiO et CO générées au cours de la réaction. La sursaturation de la phase liquide en carbone et en silicium entraîne la précipitation de SiC, et la formation de whiskers surmontés d'une boule liquide d'un alliage Fe-Si-C-O.

Leur nombre dépend de la quantité de particules de fer dispersées dans le charbon actif. Leur diamètre, pratiquement constant, ne dépend que de l'angle de mouillage entre le carbure en formation et la phase liquide, et leur longueur de la durée de la réaction et de la quantité de phase fusible disponible localement. Le carbure formé présente la même direction de croissance facile et le même désordre unidirectionnel que celui décrit plus haut. Les whiskers sont surmontés d'une boule qui, après refroidissement, est constituée d'un cristal de Fe_3Si recouvert d'une couche amorphe de Si, O et C qui se trouve ségrégué au moment de la solidification. L'observation en microscopie électronique à haute résolution de l'interface boule-carbure permet d'établir le mode de croissance du carbure, qui se fait couche par couche à partir du bord du siliciure de fer qui agit comme catalyseur. Il y a épitaxie entre les deux phases suivant les plans et les directions montrées sur la figure 7.32.

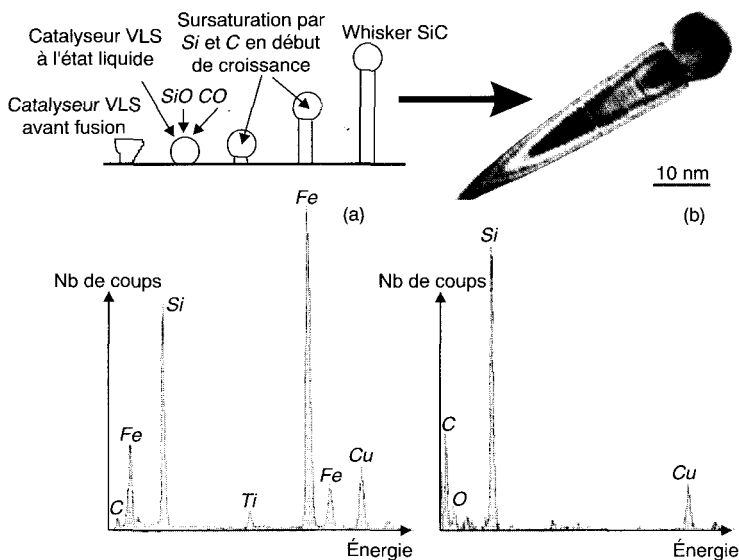


Fig. 7.31. Micrographie électronique (HRTEM) d'un whisker de carbure de silicium obtenu par un mécanisme de croissance VLS schématisé sur la gauche de la figure. En dessous, spectres d'émission X (EPMA) du catalyseur VLS FeSi₃ (a) et du whisker SiC (b). Le cuivre correspond à la grille porte-échantillon.

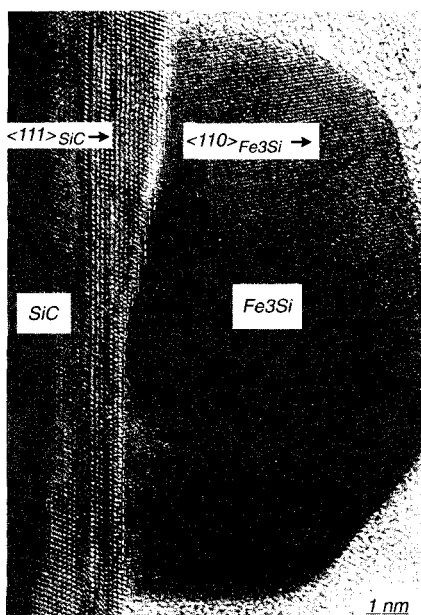


Fig. 7.32. Épitaxie entre SiC et Fe₃Si. Cliché de microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) (M. Benaissa) (IPCMS-GSI).

L'alliage Fe-Si-C-O joue un rôle de surfactant, c'est-à-dire un matériau de plus faible tension superficielle qui « flotte » au-dessus du cristal en croissance et qui provoque un lissage de l'interface. De tels surfactants sont souvent utilisés dans la croissance des semi-conducteurs III-V.

6.3. Du matériau à la catalyse : nanoparticules métalliques dispersées sur du SiC dopé⁽¹⁸⁾

Le carbure de silicium à haute surface spécifique, dopé au cérium, peut être utilisé en catalyse hétérogène comme support d'une phase active constituée de nanoparticules d'un alliage platine-rhodium. Le dopage avec la cérine (CeO_2) ralentit le frittage du SiC et améliore encore sa surface spécifique lors de la formation du carbure qui a lieu à haute température (1 200 °C). Il en résulte une augmentation de l'activité catalytique de la phase active. L'amélioration de la fonctionnalité (catalyse) peut être directement reliée aux relations spatiales entre Pt-Rh et CeO_2 . En effet, les particules de métaux nobles (de diamètre inférieur à 7 nm) sont recouvertes par des particules de cérine (diamètre inférieur à 1 nm) multipliant ainsi les sites actifs du couple rédox cérine-métaux nobles. La cérine supporte en effet de forts écarts à la stœchiométrie, ce qui lui permet de jouer le rôle de réservoir d'oxygène.

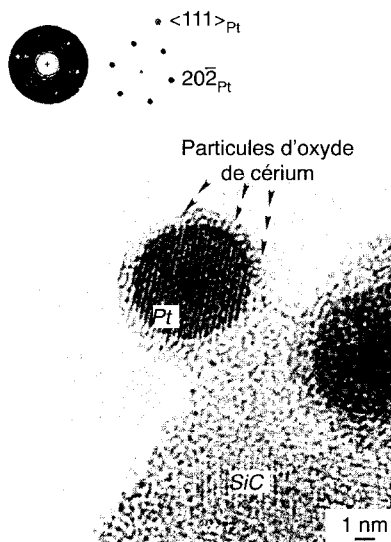


Fig. 7.33. Augmentation de la fonctionnalité des catalyseurs en platine par recouvrement avec des nanoparticules de cérine.

(18) Benaissa M., Pham-Huu C., Werckmann J. et Ledoux M.J., A subnanometer structural study of Pt-Rh catalyst supported Ce doped SiC, *Catal. Today* **23** (1995) 283.

7. Couches minces pour l'enregistrement magnétique

Domaines abordés

- Traitements de surface :
Croissance par épitaxie,
Structures en sandwiches.
- Analyses :
Diffraction d'électrons lents,
Diffraction des rayons X en incidence rasante,
Spectroscopie Auger,
Effet Kerr magnéto-optique.

La technologie des systèmes d'enregistrement magnétique et des supports pour les mémoires a très fortement progressé ces dernières années. Ceci se traduit notamment par une augmentation exponentielle en fonction des années de capacités de stockage et de la vitesse d'accès aux données. Pendant longtemps, les supports magnétiques ont été élaborés à partir d'alliages massifs ou d'oxydes déposés en couches minces sur des bandes de polymères. Plus récemment, ont été conçus des systèmes multicouches à périodicité artificielle. Ils sont élaborés par évaporation contrôlée de couches successives de divers métaux ou alliages. Certains présentent des propriétés intéressantes comme l'anisotropie magnétique perpendiculaire qui permet de réaliser des supports pour les disques magnéto-optiques et d'augmenter la densité de stockage. D'autres ont permis de découvrir de nouvelles propriétés comme la magnéto-résistance géante qui autorise la mise au point de nouvelles têtes de lecture et le développement de capteurs magnétiques (détecteurs de position en rotation ou en proximité, détecteurs de champs faibles...) (voir Chap. 6, Sect. 6).

Cependant, il est vite devenu clair que les performances de ces nouveaux systèmes et leur tenue dans le temps ou dans des conditions extrêmes de température étaient largement tributaires de la qualité des interfaces mises en jeu. Il convenait donc d'étudier les modes de croissance, les relations d'épitaxie, les structures cristallographique et magnétique de tels ensembles sachant qu'en raison des faibles épaisseurs ces propriétés ont toutes les chances d'être différentes de celles d'un matériau analogue obtenu par des procédés métallurgiques plus classiques. Pour simplifier les problèmes, il est utile d'étudier la croissance de couches ultra-minces d'un des éléments sur l'autre et de réaliser des structures de type sandwich.

Nous décrivons ici l'utilisation de méthodes d'analyse de surfaces sur le système cobalt-chrome⁽¹⁹⁾ qui, outre son utilité dans le domaine de l'enregistrement magnétique, présente quelques particularités intéressantes du point de

(19) Ohresser P., Croissance, structure et magnétisme de l'interface cobalt-chrome, Thèse, université Louis Pasteur, Strasbourg (1996).

vue fondamentale. Il s'agit en effet de l'assemblage de matériaux respectivement ferromagnétiques (Co) et antiferromagnétiques (Cr) : comment se fera le couplage entre des couches de cobalt et de chrome ? Il s'agit aussi de l'épitaxie d'un métal qui peut être cubique à faces centrées (cfc) ou hexagonal compact (hc) selon la température de dépôt et l'épaisseur des couches (Co) sur un métal cubique centré (Cr). Si on applique les prédictions sur le mouillage des métaux décrites dans le chapitre 1, on constate que dans le cas de Cr/Co on a Γ_{AB} égal à 0,303 et r_{AB} égal à 1,004. Ceci est à la limite des conditions d'épitaxie mais doit autoriser la réalisation de multicouches. Par ailleurs, le diagramme de phase de Bauer et Van der Merwe⁽²⁰⁾ montre que le type d'épitaxie va dépendre uniquement des contraintes d'interfaces. Pour de faibles contraintes, on pourra avoir une croissance pseudomorphique (épitaxie bidimensionnelle), pour des contraintes plus fortes on aura des orientations complexes (épitaxie unidimensionnelle), instables et donc sources de défauts dans les couches.

7.1. Croissance de cobalt sur la face (001) du chrome

Dans le cas du dépôt de cobalt sur une face (001) du chrome, la diffraction des électrons de faible énergie montre que jusqu'à trois couches le cobalt peut adopter la maille du chrome (pseudomorphisme) ce qui peut aussi se décrire comme une forme hexagonale contrainte du cobalt. Pour des recouvrements plus grands, le cobalt retrouve sa forme hc stable à température ambiante. La figure 7.34 montre l'évolution de la distance interplans du cobalt et la zone de transition cc vers hc entre trois et cinq monocouches.

Dans ce cas, on constate par spectroscopie Auger qu'une impureté présente dans le chrome, l'azote, tend à migrer à la surface. Elle permet la stabilisation initiale de l'épitaxie pseudomorphique du cobalt à travers deux mécanismes : l'abaissement de la tension superficielle du système et la relaxation des contraintes de surface. On constate qu'une partie de l'azote tend à continuer de migrer au fur et à mesure du dépôt de cobalt. C'est ce qu'on appelle un effet surfactant : des éléments de faible tension superficielle permettent de favoriser l'épitaxie de matériaux croissant avec des contraintes et d'éviter la formation d'îlots ou de dislocations d'interface. Ce phénomène est largement utilisé dans la croissance des hétérostructures contraintes dans les semi-conducteurs III-V qui servent à faire des puits quantiques.

Pour mieux identifier la transition cc vers hc, il est intéressant d'utiliser l'EXAFS de surface (SEXAFS) qui permet de trouver le nombre de plus proches voisins (voir Chap. 4 pour les principes).

La figure 7.35 montre les spectres SEXAFS obtenus pour diverses épaisseurs de cobalt et la figure 7.36 leur transformée de Fourier.

(20) Bauer E. et Van der Merwe, Structure and Growth of crystalline superlattices : from monolayer to superlattice, *Phys. Rev. B* **33** (1986) 3657-3671.

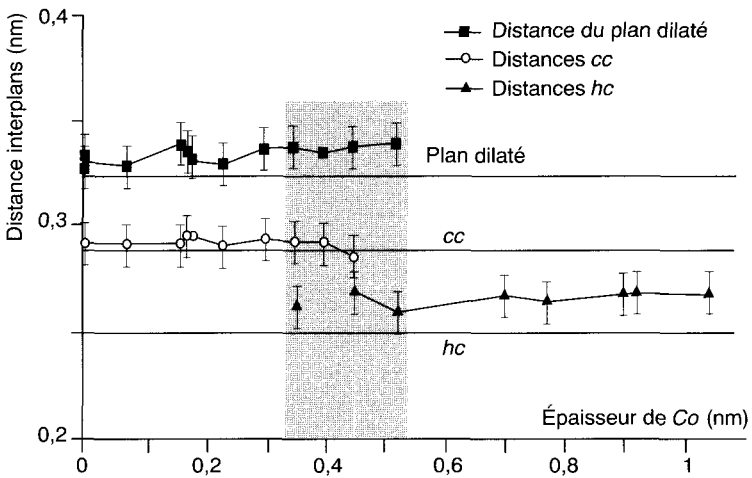


Fig. 7.34. Évolution avec l'épaisseur de Co de la distance interplans du Co déposé sur le Cr (001).

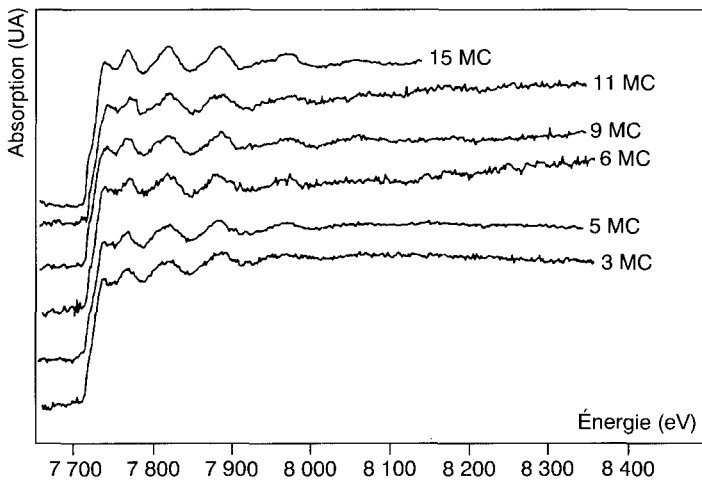


Fig. 7.35. Spectres SEXAFS pour différentes épaisseurs.

Les différences par rapport à un étalon de cobalt monocristallin sont surtout sensibles au niveau du pic caractéristique des « seconds voisins » (vers 0,4 nm). On constate que pour les faibles recouvrements ce pic est très peu marqué : ceci signifie d'une part une tendance au mode cubique centré, d'autre part un

désordre certain dans les couches. Aux forts recouvrements (15 MC), le spectre tend vers celui du cobalt de référence ce qui montre bien la transition vers la structure hc. Entre les deux, la situation est moins claire et une exploitation rigoureuse des résultats qui demanderait trop de place pour être développée ici montre que l'ordre à courte distance est faible : cela confirme bien l'instabilité structurale de ce système telle qu'elle est prédite selon les critères de Bauer et Van der Merwe.

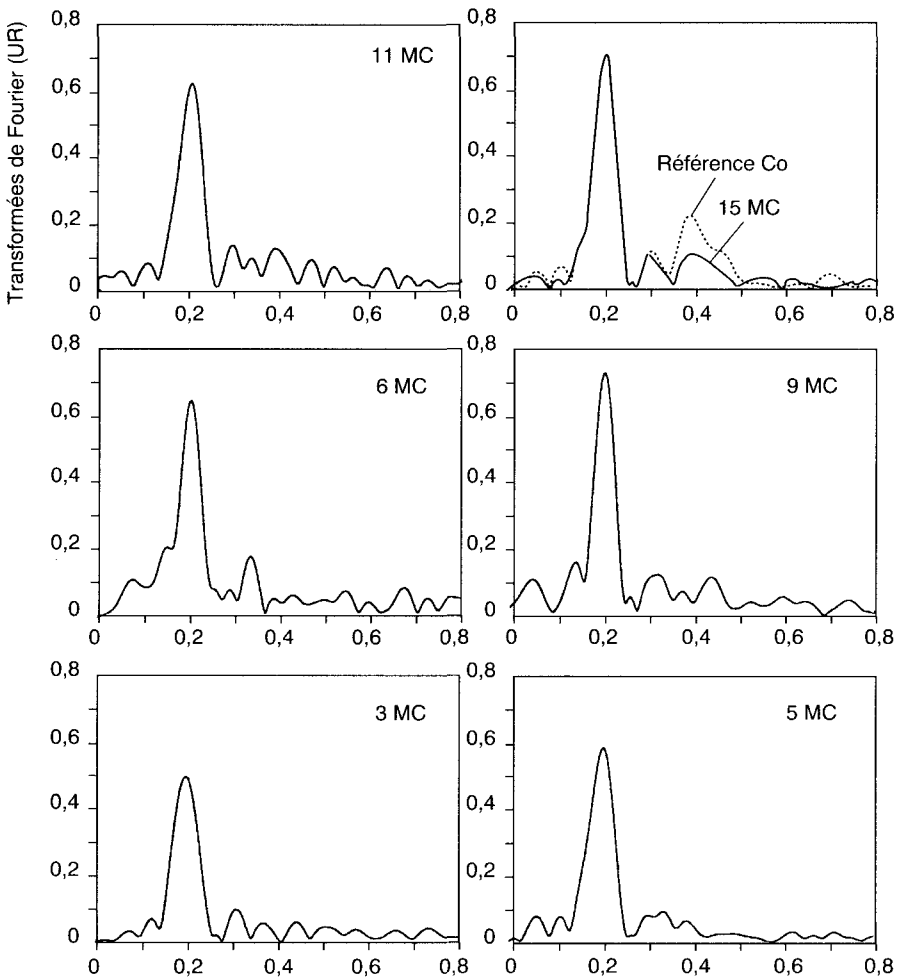


Fig. 7.36. Représentation dans l'espace réel des transformées de Fourier des spectres SEXAFS de la figure 7.35.

En revanche, si on essaie de faire croître du cobalt sur une face très propre de chrome, on n'obtient pas une telle croissance mais des structures classiques dans les transitions martensitiques (passage de la phase cc à la phase cfc) qui correspondent à des réseaux de coïncidence selon diverses directions communes des deux phases (Nishiyama-Wassermann [NW] ou Kurdjumov-Sachs [KS]).

7.2. Croissance du chrome sur la face (0001) du cobalt

Ce type d'orientations caractéristiques des transitions martensitiques est observable quand on étudie le système « réciproque » : la croissance du chrome sur le cobalt. Dans ce cas, le cobalt étant plus facile à obtenir sans impuretés, on n'observe que les orientations de type NW ou KS avec une préférence pour l'orientation NW.

L'analyse de la croissance à température ambiante et à plus haute température (470 K) peut être faite en regardant l'évolution des intensités des transitions Auger (Figs. 7.37 et 7.38). Ce sont les courbes dites As-t qui ont été présentées dans le chapitre 4. À température ambiante, on observe une croissance (*resp.* décroissance) exponentielle pour les pics caractéristiques du chrome (*resp.* cobalt). Ceci est caractéristique d'un mode de croissance par « multicouches simultanées » où la croissance de la *n*ème couche commence avant la complétion des couches déposées précédemment. À plus haute température, l'évolution des courbes As-t montre qu'il y a formation d'îlots et/ou interdiffusion des éléments Co et Cr. La résonance magnétique nucléaire (RMN) montre qu'il faut retenir la deuxième hypothèse.

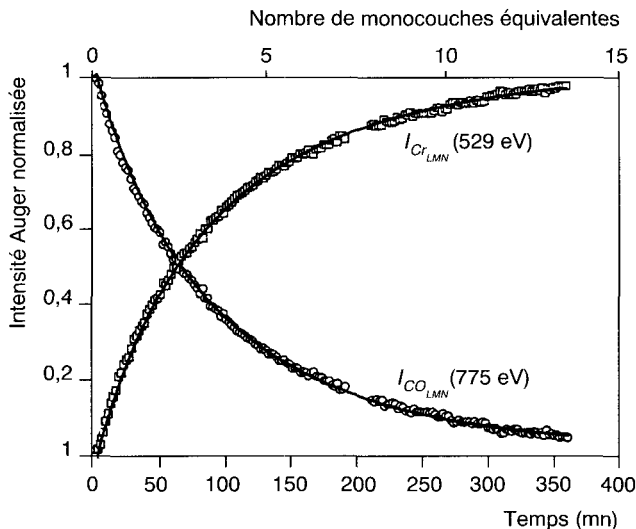


Fig. 7.37. Cinétique de croissance déterminée sur les transitions Auger à 300 K.

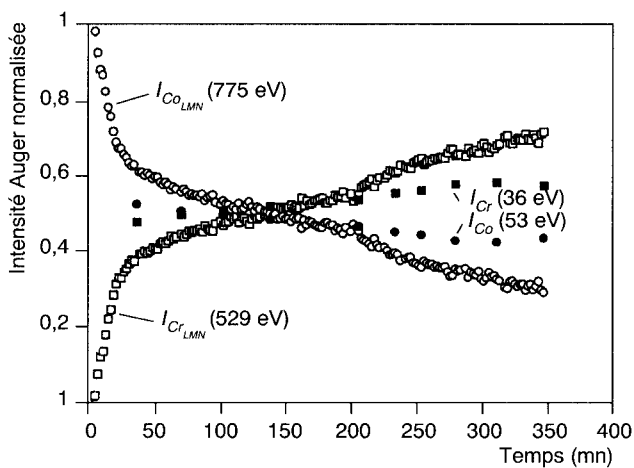


Fig. 7.38. Cinétique de croissance déterminée sur les transitions Auger à 470 K.

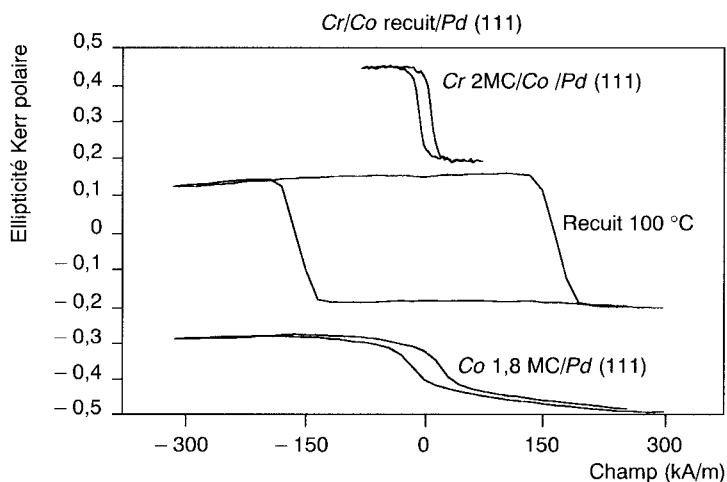


Fig. 7.39. Exemples de cycles d'hystérésis correspondant à l'analyse par ellipsométrie (effet Kerr magnéto-optique) de couches minces Cr/Co et Co sur Pd (111).

7.3. Étude des propriétés magnétiques

Étudier les propriétés magnétiques de ces couches ultra-minces suppose que la contribution du substrat soit négligeable. Pour cette raison, il est possible de partir d'un substrat de palladium et d'y faire croître une couche de cobalt. On constate par diffraction des rayons X en incidence rasante que le cobalt adopte une structure cubique à faces centrées aux faibles recouvrements et tend à devenir hexagonal compact pour les recouvrements importants. Si on dépose le chrome sur la couche « tampon » de cobalt, on observe des épitaxies du type NW mises en évidence par des méthodes de diffraction (LEED, GIXS). On peut analyser les propriétés magnétiques par effet Kerr magnéto-optique (évoqué au Chap. 4 dans le cadre de l'ellipsométrie). La figure 7.39 montre quelques cycles d'hystérésis sur de telles couches. Dans le cas de la couche de cobalt déposée seule sur du palladium, on voit que les dépôts à température ambiante favorisent une aimantation dans le plan : le cobalt est cubique à faces centrées et cette structure isotrope ne favorise pas l'anisotropie perpendiculaire. Si on met du chrome, l'aimantation bascule hors du plan et un recuit à faible température provoque un élargissement du champ coercitif.



Annexe A

Les fractales

Lorsque nous voulons mesurer les dimensions d'un objet : composant de mécanique, pièce de notre habitation, terrain... nous cherchons un instrument convenable : pied à coulisse, mètre, chaîne d'arpenteur... et nous effectuons la mesure sans nous poser de questions. Aux erreurs expérimentales près, deux opérateurs trouveront le même résultat, car, imprégnés par la géométrie d'Euclide, nous ne connaissons qu'une seule définition de la distance entre deux points. Quant à l'instrument de mesure, il peut être plus ou moins pratique et plus ou moins précis mais les résultats ne sont pas fondamentalement différents lorsqu'on le change.

Si on s'intéresse maintenant à la mesure de la longueur d'une côte, on doit se demander comment procéder : doit-on partager la côte en segments consécutifs et ajouter les longueurs de ces segments ? Quelle doit être la taille de ces segments (pas de mesure) ? Faut-il faire le tour de chaque rocher ? De chaque grain de sable ? On constate que le résultat dépend du pas de mesure (pas d'approximation) comme le montre la figure A. 1.

La théorie des fractales a été introduite par Mandelbrot à partir de 1967. En se basant sur la linéarité, en représentation log-log, de la mesure L en fonction du pas de mesure ε , on peut écrire :

$$L \propto \varepsilon^{1-D} \tag{A.1}$$

avec D = dimension fractale.

Les objets euclidiens « habituels » : ligne, surface et volumes ont des dimensions, D , respectivement égales à 1, 2 et 3 ; pour une courbe fractale on a $1 \leq D \leq 2$ et pour une surface $2 \leq D \leq 3$. Entre le point de dimension 0 et la ligne de dimension 1 on peut trouver la « poussière » telle que $0 \leq D \leq 1$.

Une surface fractale se situe entre la surface et le volume euclidiens. La dimension fractale D est un paramètre invariant lors des changements d'échelle.

Des justifications rigoureuses et détaillées sont apportées dans les travaux de Mandelbrot.

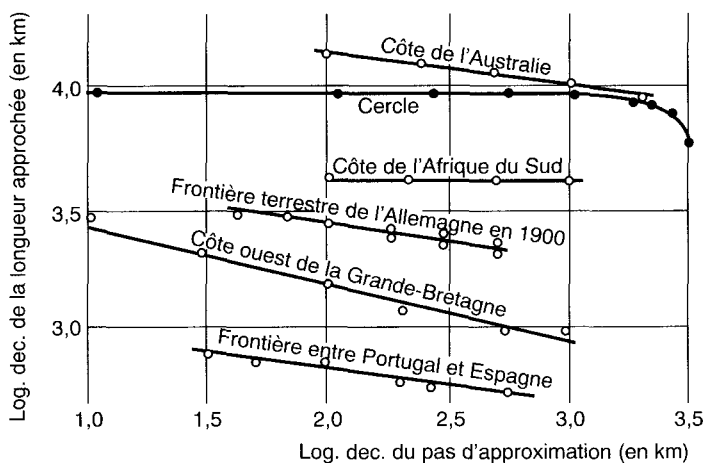


Fig. A.1. Évolution de la longueur d'une fractale lorsqu'on réduit le pas de mesure ; le cercle rappelle le comportement d'un objet euclidien (d'après Mandelbrot).

Une caractéristique fondamentale des fractales est la propriété d'**homothétie interne** ou autosimilarité (*self-similarity*). Considérons tout d'abord un segment de longueur l qu'on divise en m parties (rapport d'homothétie) ; chaque partie a pour longueur l/m et le nombre d'objets obtenus est $N = m$. On répète l'opération avec un carré de côté l qu'on divise en m parties : on obtient $N = m^2$ petits carrés de côté l/m .

En généralisant à une dimension D , on a $N = m^D$, d'où :

$$D = \frac{\log N}{\log m} \quad (\text{A.2})$$

Cette dimension est appelée **dimension d'homothétie** (*similarity dimension*).

La figure A.2 donne un modèle d'homothétie interne basé sur une construction récursive (construction de Von Koch) : on remplace le tiers central de chaque segment par deux segments de même longueur que le tronçon retiré.

On a $D = \log N / \log m = 1,26$. Les objets réels n'ont pas la régularité du modèle de Von Koch ; ils peuvent être statistiquement autohomothétiques.

Affinité interne ou auto-affinité (*self-affinity*) : l'homothétie interne des objets fractals implique que l'échelle de ces objets est la même dans toutes les directions. La forme de ces objets ne change pas lorsqu'on modifie cette échelle. Mandelbrot a montré qu'il existe aussi des objets dont l'échelle varie avec la direction ; lorsqu'on change l'échelle d'observation, ils se déforment en subissant une transformation affine.

Cette propriété a été mise en évidence à partir du mouvement brownien : en étudiant la fonction $B(t)$ qui représente la position, x , d'une particule en fonction

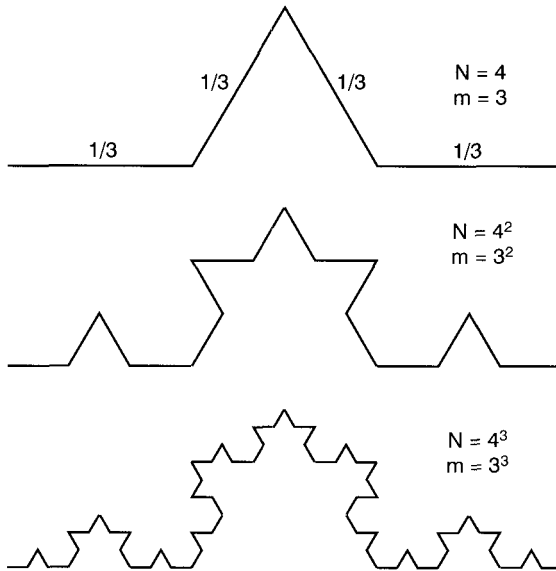


Fig. A.2. Modèle d'homothétie interne de Von Koch.

du temps, t , Mandelbrot a trouvé, pour la valeur moyenne de B , une relation de la forme :

$$\bar{B}(\gamma t) = \gamma^{1/2} \bar{B}(t) \tag{A.3}$$

avec $B(0) = 0$.

Un tel comportement peut intuitivement se justifier par le fait que temps et position correspondent à des entités physiques différentes ; en matière de rugosité, on peut comprendre tout aussi intuitivement que la formation de cette rugosité peut faire appel à des processus de croissance dépendant de la direction. On peut en donner deux exemples : la formation des interfaces solide-solide qui, quel que soit le mode de croissance (voir Fig. 1.15), n'a aucune raison de se faire à la même vitesse dans toutes les directions et le dépôt souvent texturé des poudres magnétiques sur un support, bande ou disque.

Lorsqu'on s'intéresse à la rugosité de couches d'oxydes formées sur un substrat préparé par polissage, on peut s'attendre à trouver des réponses différentes en fonction de l'échelle de mesure : aux (relativement) grandes échelles on aura la réponse correspondant à la rugosité de préparation du substrat avec un comportement pouvant être autohomothétique, et aux plus petites échelles on mesurera la rugosité de croissance de l'oxyde à comportement très vraisemblablement auto-affine.

Pour des surfaces fractales isotropes, on peut caractériser la rugosité par le paramètre D , indépendant de l'échelle de mesure. Pour modéliser ces surfaces

Mandelbrot s'est appuyé sur la fonction de Weierstrass (modèle de Weierstrass-Mandelbrot ou W-M).

Pour modéliser le profil des surfaces dont la topographie dépend de l'échelle (*multi-scale surfaces*), on utilise la fonction W-M modifiée :

$$z(x) = G^{D-1} \sum_{n=n_1}^{\infty} \frac{\cos(2\pi \gamma^n x)}{\gamma^{(2-D)n}} \quad (\text{A.4})$$

avec $1 < D < 2$ et $\gamma > 1$. Les termes γ^n représentent les modes discrets correspondant aux fréquences n qui varient entre la valeur n_1 correspondant à la plus **basse fréquence** du profil (*low cut-off frequency*) et l'infini. En fonction de la valeur de γ on peut simuler diverses formes de profils ; on trouvera les détails de cette simulation dans la bibliographie du chapitre 1, en particulier dans les références⁽¹⁴⁾ et ⁽¹⁷⁾.

Le paramètre important de l'expression (A.4) est le terme G ou facteur d'échelle qui traduit l'auto-affinité du profil. Ce paramètre est relié au spectre de puissance du profil :

$$P(\omega) = \frac{1}{L} \left| \int_0^L z(x) e^{i\omega x} dx \right|^2 = \frac{G^{2(D-1)}}{\omega^{5-2D}} \quad (\text{A.5})$$

L est la longueur du profil (A.1) ; on détermine G à partir de la partie linéaire de la représentation log-log de $P(\omega)$ en fonction de ω .

La surface est entièrement caractérisée, quelle que soit l'échelle, par D et G .

La lecture d'un ouvrage de base de Mandelbrot⁽¹⁾ pourra constituer un bon début, et permettre de se rendre compte de l'importance des fractales dans tous les domaines à travers divers articles de revues scientifiques généralistes⁽²⁾ à ⁽⁸⁾.

Pour un tout début, pourquoi ne pas commencer par la bande dessinée de Ian Stewart : *Les Fractals* (BELIN) (qui devraient d'ailleurs s'appeler *Les Fractales* !).

Au-delà, c'est un peu plus compliqué...

(1) Mandelbrot B., *Les objets fractals* (Flammarion, 4^e édition, 1995).

(2) Jullien R. *et al.*, *Les agrégats*, *La Recherche* **171** (1985) 1334-1343.

(3) Entretien avec B. Mandelbrot, Comment j'ai découvert les fractales, *La Recherche* **175** (1986) 420-424.

(4) Vacher R. *et al.*, La structure fractale des aérogels, *La Recherche* **220** (1990) 426-435.

(5) McNamee J., Les fractales dans les vaisseaux des poumons, *La Recherche* **232** (1991) 624-627.

(6) Bouchaud E. *et al.*, Les fractales dans la rupture des matériaux, *La Recherche* **233** (1991) 808-809.

(7) Sapoval B., Les échanges à travers les fractales, *Pour la Science* **198** (1994) 30-37.

(8) Van Damme H. *et al.*, La physique de la boue, *Pour la Science* **167** (1991) 82-90.



Annexe B

Introduction aux systèmes dynamiques

Voici une expérience que chacun de nous a faite ou fera un jour : essayons de dérouler horizontalement un mètre à ruban métallique sur la plus grande longueur possible. Le ruban possède une certaine rigidité en raison de sa section incurvée ; au-delà d'une certaine longueur, il s'effondre brusquement. En le laissant se réenrouler doucement on constate qu'il se redresse pour une longueur **inférieure** à la longueur ayant provoqué l'effondrement (Fig. B.1).

L'effondrement du ruban est une catastrophe ! Les médias ont banalisé l'emploi de ce mot qui pourrait sembler déplacé dans le contexte du mètre à ruban... mais la **théorie des catastrophes** est une théorie générale* qui peut s'appliquer à la description de phénomènes discontinus.

Considérons que le mètre possède deux états stables : une position « haute » (en négligeant la flexion élastique dans cette position) et une position « basse » ou effondrée. Sur le diagramme de la figure B.2a on a reporté l'état de ce système dynamique en fonction de sa seule variable : la longueur déployée.

À l'aller, le système est stable jusqu'en A et métastable de A à B (en donnant un petit choc on peut provoquer l'effondrement), en B il s'effondre, au retour il retrouve la position haute en A.

Deux faits importants caractérisent ce système :

- il existe une valeur de la variable pour lequel le système peut être dans un état ou dans un autre mais on ne sait pas *a priori* lequel,
- le retour à l'état initial se fait avec hystérésis.

Considérons maintenant un système à deux dimensions, dépendant de deux variables. Nous essayons de représenter le comportement d'une personne à son travail ; c'est l'état du système. Les deux variables sont d'une part l'intérêt du

* Due au mathématicien R. Thom.

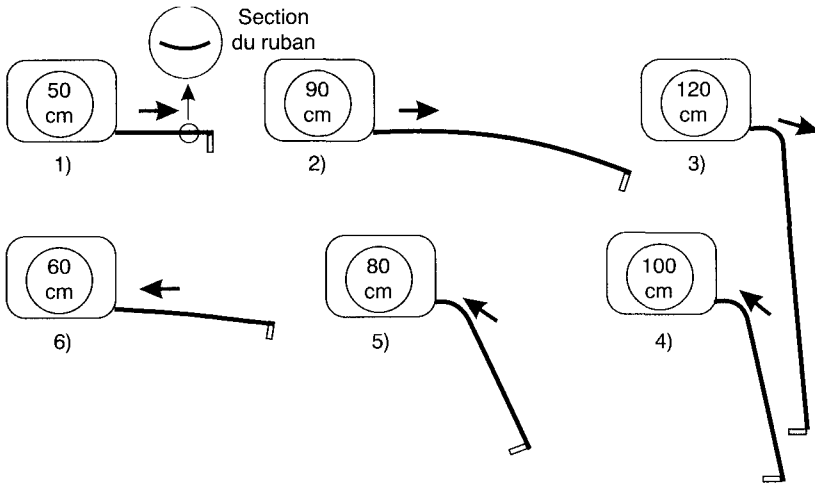


Fig. B.1. Comportement du mètre à ruban.

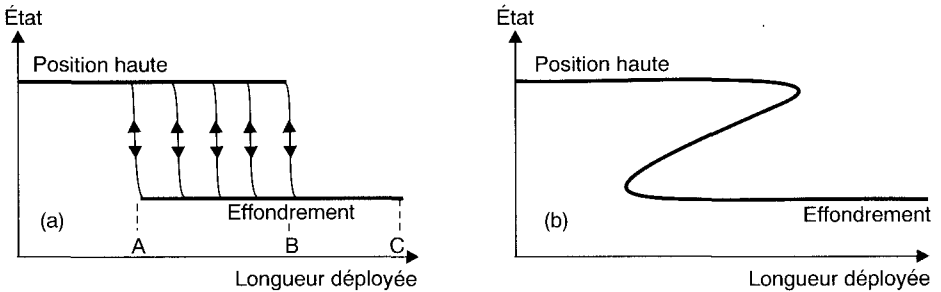


Fig. B.2. (a) : stabilité d'un système dynamique à une dimension, (b) : représentation en z.

travail qui peut être représenté par une gradation allant de totalement inintéressant à passionnant et la rémunération comprise entre le minimum, en principe le SMIC, et le « pont d'or ».

Quelqu'un de très bien payé et effectuant un travail passionnant est (généralement) très satisfait. Une personne faisant un travail passionnant mais très mal payé finira par être aigrie et une autre effectuant un travail inintéressant mais bien payé pourra s'accommoder de la situation mais ne déploiera certainement pas beaucoup de zèle ; les deux sont donc moyennement satisfaites. Toutes ces réactions sont prévisibles. Comment va réagir celui qui est obligé de faire un travail inintéressant **et** mal payé ?

Deux réactions sont alors possibles : la revendication qui traduit une certaine insatisfaction (mais on conserve l'espoir d'améliorer la situation) **ou** la résignation

qui traduit un abandon de la recherche de satisfaction. On peut revendiquer ou se résigner mais on ne peut pas, à la fois, revendiquer et se résigner ; on peut aussi changer d'état (alternance entre découragement et espoir).

Le niveau de satisfaction peut être représenté par l'altitude d'un point repéré par le système de coordonnées intérêt du travail et rémunération.

On génère ainsi une « surface de réponse » (Fig. B.3) ; le plan intérêt du travail/rémunération est appelé espace de commande.

Dans ce dernier espace, on trouve une ligne de bifurcation qui marque un changement de régime de fonctionnement (passage d'une seule valeur de la réponse à plusieurs dans l'exemple choisi).

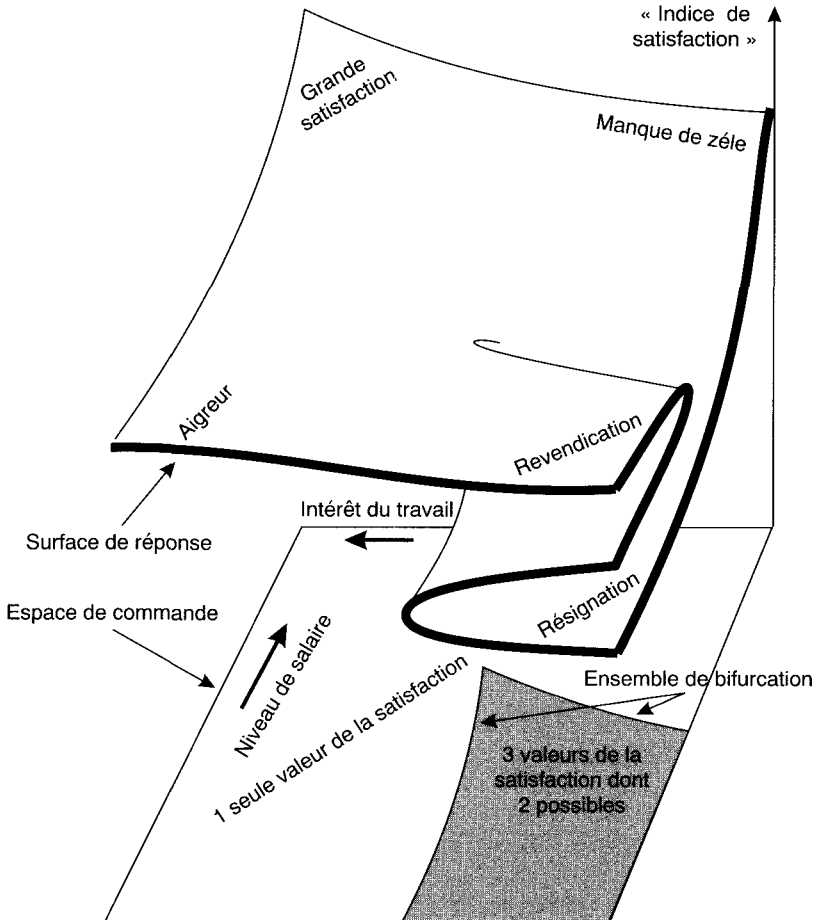


Fig. B.3. Surface de réponse et espace de commande d'un système dynamique à deux dimensions.

Le diagramme de la figure 3.9 représente l'espace de commande (on l'appelle aussi diagramme de phases) d'un système dynamique dont les variables sont la raideur et la vitesse. La ligne AB correspond à une bifurcation particulière qui marque le passage d'un régime stable à un régime oscillatoire. Cette bifurcation particulière est appelée **bifurcation de Hopf**.

Lorsqu'on traverse cette bifurcation, on retrouve les conditions d'accrochage des oscillateurs : amplitude d'oscillation de plus en plus grande au fur et à mesure qu'on pénètre dans le domaine à deux valeurs et finalement obtention d'oscillations de relaxation. Le grand avantage est qu'on peut exploiter ce comportement pour faire des mesures avec une sensibilité et une précision inégalées. Il y a encore quelques années on se serait limité aux mesures dans le domaine « stable » à une seule valeur en attribuant les oscillations à un artefact expérimental.

Ces bifurcations font partie de la théorie des systèmes dynamiques⁽¹⁾⁽²⁾ qui explique le fonctionnement de nombreux systèmes de notre environnement ; cette théorie aboutit à la **théorie du chaos** ; la théorie des fractales faisant l'objet de l'Annexe A est elle-même un élément de la théorie du chaos.

Nous encourageons vivement le lecteur à consulter les ouvrages cités en bibliographie.

(1) Bergé P., Pomeau Y. et Vidal C., *L'ordre dans le chaos. Vers une approche déterministe de la turbulence* (Hermann, Paris, 1988).

(2) Alligood K.T., Sauer T.D. et Yorke J.A., *Chaos. An introduction to dynamical systems* (Springer, New York, 1997).

**Tableau périodique des éléments
et leurs paramètres cristallins
(en nm)**

1	¹ H hc 0,47 0,34									
2	³ Li cc 0,351	⁴ Be hc 0,229 0,358								
3	¹¹ Na cc 0,429	¹² Mg hc 0,321 0,521								
4	¹⁹ K cc 0,533	²⁰ Ca cfc 0,559	²¹ Sc HEX 0,331 0,527	²² Ti hc 0,295 0,469	²³ V cc 0,303	²⁴ Cr cc 0,291	²⁵ Mn CUB 0,891	²⁶ Fe cc 0,287	²⁷ Co hc 0,251 0,407	
5	³⁷ Rb cc 0,559	³⁸ Sr cfc 0,608	³⁹ Y hc 0,365 0,573	⁴⁰ Zr hc 0,323 0,515	⁴¹ Nb cc 0,330	⁴² Mo cc 0,315	⁴³ Tc hc 0,274 0,439	⁴⁴ Ru hc 0,271 0,428	⁴⁵ Rh cfc 0,380	
6	⁵⁵ Cs cc 0,614	⁵⁶ Ba cc 0,503	⁵⁷ La HEX2 0,377 1,217	⁷² Hf hc 0,320 0,505	⁷³ Ta cc 0,330	⁷⁴ W cc 0,317	⁷⁵ Re hc 0,276 0,446	⁷⁶ Os hc 0,273 0,432	⁷⁷ Ir cc 0,384	
7	⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra cc 0,515	⁸⁹ Ac cfc 0,531	¹⁰⁴ Rf	¹⁰⁵ Db	¹⁰⁶ Sg	¹⁰⁷ Bh	¹⁰⁸ Hs	¹⁰⁹ Mt	
Lanthanides et terres rares				⁵⁸ Ce cfc 0,516	⁵⁹ Pr HEX2 0,367 1,183	⁶⁰ Nd HEX2 0,366 1,180	⁶¹ Pm	⁶² Sm RHOM 0,899 23°13'	⁶³ Eu cc 0,459	
Actinides et transuraniens				⁹⁰ Th cfc 0,508	⁹¹ Pa TET 3,93 3,24	⁹² U ORTH 0,347	⁹³ Np ORTH 0,352	⁹⁴ Pu MONO 0,364	⁹⁵ Am HEX2 0,347 1,124	

La plupart des éléments cristallisent dans des systèmes compacts. Parmi eux certains présentent des variétés allotropiques (Fe_α et Fe_γ , C_{graphite} et C_{diamant} , Co_{hc} et Co_{cfc} ...).

Légende :

hc : P63/mmc (c/a = 1,633 représente la compacité idéale) ; cfc : Fm3m ; cc : Im3m ; dia : Fd3m (diamant = mode particulier de cfc) ; CUB, HEX2, ORTH, RHOM, TET et MONO sont respectivement des structures cubique, hexagonale à maille double, orthorhombique, rhomboédrique, tétragonale et monoclinique correspondant à des empilements compacts plus ou moins déformés.

				C <i>dia</i> 0,357				2 He <i>cfc</i> 0,424	1
			5 B RHOM 0,506 $\alpha = 58,06$	6 C <i>hc</i> 0,246 0,670	7 N <i>hc</i> 0,386 0,318	8 O	9 F	10 Ne <i>cfc</i> 0,443	2
			13 Al <i>cfc</i> 0,405	14 Si <i>dia</i> 0,543	15 P ORTH ?	16 S ORTH	17 Cl ORTH	18 Ar <i>cfc</i> 0,526	3
28 Ni <i>cfc</i> 0,352	29 Cu <i>cfc</i> 0,361	30 Zn <i>hc</i> 0,266 0,495	31 Ga ORTH	32 Ge <i>dia</i> 0,566	33 As <i>R3m</i> 0,376 1,055	34 Se <i>P3₁21</i> 0,436 0,496	35 Br ORTH	36 Kr <i>cfc</i> 0,572	4
46 Pd <i>cfc</i> 0,389	47 Ag <i>cfc</i> 0,409	48 Cd <i>hc</i> 0,298 0,562	49 In TET 0,325 0,495	50 Sn TET 0,583 0,318	51 Sb <i>R3m</i> 0,431 1,127	52 Te <i>P3₁21</i> 0,446 0,593	53 I ORTH	54 Xe <i>cfc</i> 0,620	5
78 Pt <i>cfc</i> 0,392	79 Au <i>cfc</i> 0,408	80 Hg RHOM 0,301 $\alpha = 70,52$	81 Tl <i>hc</i>	82 Pb <i>cfc</i> 0,495	83 Bi <i>R3m</i> 0,455 1,186	84 Po <i>cc</i> 0,336	85 At	86 Rn	6
									7
64 Gd <i>hc</i> 0,363 0,578	65 Tb <i>hc</i> 0,360 0,569	66 Dy <i>hc</i> 0,359 0,565	67 Ho <i>hc</i> 0,358 0,562	68 Er <i>hc</i> 0,356 0,559	69 Tm <i>hc</i> 0,354 0,555	70 Yb <i>cfc</i> 0,548	71 Lu <i>hc</i> 0,350 0,555	Z X mode a_0 c_0 OU b_0	
96 Cm HEX2 0,350 1,133	97 Bk HEX2 0,342 1,107	98 Cf HEX2 0,338 1,103	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Paramètre de référence : Si = 0,543088 ± 0,000011 nm (25 °C)

Valeurs extraites de Wickoff R.W.G., *Crystal structures*, Vol. 1
(John Wiley and Sons, New York, 1963).

Mises à jour effectuées à partir du serveur de l'université de Sheffield :